



MESURES DE BRUIT EN 1/f SUR DES COMPOSITES : POLYANILINE / POLYMETHACRYLATE DE METHYLE

Arnaud François

► To cite this version:

Arnaud François. MESURES DE BRUIT EN 1/f SUR DES COMPOSITES : POLYANILINE / POLYMETHACRYLATE DE METHYLE. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2003. Français. NNT : . tel-00005342

HAL Id: tel-00005342

<https://theses.hal.science/tel-00005342>

Submitted on 15 Mar 2004

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE JOSEPH FOURIER-GRENOBLE 1
SCIENCES & GEOGRAPHIE

N°

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER

Discipline : PHYSIQUE

Présentée et soutenue publiquement

par

FRANCOIS Arnaud

Le 01/07/2003

**MESURES DE BRUIT EN 1/f SUR DES COMPOSITES :
POLYANILINE / POLYMETHACRYLATE DE METHYLE**

Directeur de thèse : Jérôme PLANÈS

COMPOSITION DU JURY :

M. B. FOURCADE	(Président)
M. O. CHAUVET	(Rapporteur)
M. D. L'HÔTE	(Rapporteur)
M. L. K. J. VANDAMME	
M. J. PLANÈS	

Remerciements

J'adresse mes sincères remerciements à :

- Monsieur Bertrand Fourcade pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse
- Messieurs Olivier Chauvet et Denis L'Hôte rapporteurs de ce manuscrit, pour leurs remarques constructives
- Monsieur L. K. J. Vandamme pour avoir accepté de participer au jury et pour m'avoir fait bénéficier de son regard d'expert dans le domaine du bruit en 1/f.

Je remercie Messieurs Jean-François Legrand et Jean-Pierre Travers pour m'avoir accueilli respectivement dans l'UMR *Structure et Propriétés des Architectures Moléculaires* et au sein du *Laboratoire de Physique des Métaux Synthétiques*.

Merci à Monsieur Jérôme Planès pour avoir été l'initiateur de ce projet "exotique" et stimulant de mesure de bruit, pour son aide lors de la rédaction du manuscrit et de la mise en valeur de notre travail.

Notre collaboration aura duré 3 ans et demi, elle a débuté autour d'un spectromètre RMN récalcitrant, c'était lors de mon stage de DEA et elle se termine, malheureusement, avec ce travail de thèse. Je veux parler de Christian Lombard pour qui j'ai la plus grande estime et sans qui ce travail n'aurait jamais vu le jour. Je le remercie pour tout le travail qu'il a effectué durant ces trois années : l'usinage des pièces, l'électronique, la programmation informatique... mais aussi et surtout pour son soutien, son sens critique, sa bonne humeur et pour tout ce qu'il m'a appris tant au niveau technique qu'au niveau humain.

Je voudrais remercier tous les permanents et non permanents du laboratoire PMS : Renaud Payerne, Jean Pierre Bonnet, Yannick Kieffel, Jérôme Fraysse, Bruno Dufour, Renaud Demadrille, Claudia Querner, Pavol Fedorko, Françoise Genoud, Benjamin Grévin, Brigitte Pépin-Donat, Patrice Rannou, Peter Reiss, Adam Pron, Frédéric Chandezon, Mahjoub Fakir.

Table des matières

Introduction.....	i
Glossaire	iii
Chapitre I – Les polymères conducteurs	1
I.1 – Aspects généraux	1
I.1.a – Systèmes conjugués	2
I.1.b – Dopage.....	3
I.1.c – Désordre.....	8
I.2 – Transport électronique dans les PCEI.....	10
I.2.a – Notions fondamentales.....	10
I.2.b – Modèles de transport dans les PCEI.....	11
I.3 – Composites polymères conducteurs.....	14
I.3.a – Présentation.....	14
I.3.b – Préparation	15
I.3.c – Intérêts	17
Références.....	19
Chapitre II – Percolation et transport électronique dans les composites polymères conducteurs	21
II.1 – La percolation.....	21
II.1.a – Introduction	21
II.1.b – Définitions.....	22
II.1.c – Grandeurs caractéristiques	23
II.2 – Transport électronique et percolation	25
II.2.a – Problématique	25
II.2.b – Modèles de percolation.....	26
II.2.c – Exposants non universels	28
II.3 – Composite PANI-PMMA et percolation	32
II.3.a – Seuil de percolation électrique, exposant critique t de conductivité.....	32
II.3.b – Mesures mécaniques, "seuil de percolation mécanique".....	35
Références.....	37
Chapitre III – Notions fondamentales sur le bruit en $1/f$	39
III.1 – Introduction sur les phénomènes aléatoires.....	39
III.1.a – Définitions	39
III.1.b – Les outils mathématiques pour l'étude des phénomènes aléatoires	41
III.1.c – Les différents types de bruits électroniques.....	43
III.1.d – Bruit dans un circuit électronique.....	45
III.2 – Généralités sur les fluctuations en $1/f$	48
III.2.a – Universalité du bruit en $1/f$	48
III.2.b – Propriétés du bruit en $1/f$	49
III.2.c – Relation de Hooge	52
III.3 – Origine du bruit en $1/f$	53
III.3.a – Processus donnant naissance à une densité spectrale en $1/f$	54
III.3.b – Bruit en $1/f$ dans les matériaux	57
III.4 – Bruit en $1/f$ et théorie de la percolation	59
Références.....	66

Chapitre IV – Dispositif de mesure de bruit.....	69
IV.1 – Principe de mesure.....	69
IV.1.a – Objectifs et contraintes	69
IV.1.b – Méthode de mesure :.....	69
IV.2 – Réalisation pratique:	71
IV.2.a – Géométrie des échantillons.....	71
IV.2.b – Source de courant.....	72
IV.2.c – Chaîne d’acquisition du signal	75
IV.2.d – Performance du montage et validation	75
Références.....	78
Chapitre V – Bruit en 1/f et résistance de contact	79
V.1 – Mesure de bruit sur des échantillons quatre contacts "classiques"	79
V.1.a – Caractéristiques du signal de bruit.....	79
V.1.b – Amplitude de bruit en fonction de la concentration.....	81
V.2 – Caractérisation des résistances de contact	85
V.2.a – Définitions et valeurs des résistances de contact	85
V.2.b – Bruit des résistances de contact, comparaison des mesures à deux et quatre contacts	88
V.2.c – Discussion et hypothèses	90
V.3 – Modifications de la forme de l’échantillon et influence sur la mesure de bruit	96
V.3.a – Les échantillons " π "	96
V.3.b – Mesures de bruit sur des échantillons " π "	98
V.3.c – Conclusion.....	100
Références.....	104
Chapitre VI – Mesure de bruit sur les composites PANI-PMMA	105
VI.1 – Résultats expérimentaux	105
VI.1.a – Vérification de la loi de Hooge.....	105
VI.1.b – Dispersion des niveaux et influence des défauts	111
VI.1.c – Simulation numérique de l'effet de défauts intentionnels sur le bruit.....	116
VI.1.d – Les exposants critiques	120
VI.2 – Interprétation des résultats et discussion	124
VI.2.a – Comparaison avec la bibliographie et discussion	124
VI.2.b – Conclusion	127
Références.....	129
Conclusion	131

Introduction

Les polymères conducteurs électroniques intrinsèques constituent une famille de conducteurs organiques dont les propriétés électriques et mécaniques sont étudiées depuis la fin des années 1970. Ces matériaux sont, encore aujourd'hui, l'objet de nombreuses recherches tant sur le plan fondamental qu'au niveau de leurs applications potentielles.

Dans cette famille, on trouve des matériaux composites obtenus à partir de la dispersion d'un polymère conducteur dans une matrice isolante. Ces matériaux présentent la particularité d'allier aux propriétés électriques des polymères conducteurs les propriétés mécaniques des matières plastiques. La description des mécanismes de transport électronique et des propriétés mécaniques de ces mélanges fait appel à la notion de percolation.

Le laboratoire étudie, depuis plusieurs années, le système composite polyaniline-polyméthacrylate de méthyle (PANI-PMMA) qui est une réalisation exemplaire de système à très bas seuil de percolation électrique. L'étude de la conductivité en fonction de la concentration en polyaniline a permis de montrer que la loi d'échelle de la théorie de la percolation était vérifiée. Les mesures en fonction de la température (10-320 K) montrent que l'exposant critique t de conductivité augmente continûment lorsque la température diminue. Cette évolution est interprétée dans le cadre de la percolation continue qui est basée sur l'existence d'une distribution divergente de conductance locale. L'origine de cette distribution provient de la nature hétérogène du matériau dans lequel la conduction s'effectue par saut de grains conducteurs à grains conducteurs.

Afin de valider cette description et de sonder de manière plus complète la distribution de conductance locale, nous avons réalisé des mesures de fluctuations de résistance. L'étude du bruit en $1/f$ (où bruit de résistance) s'avère être particulièrement sensible aux hétérogénéités.

Cette étude, totalement inédite sur des matériaux composites polymères conducteurs, a nécessité, dans un premier temps, la mise en place d'un nouveau dispositif expérimental au sein du laboratoire. L'objectif initial de ce développement était de réaliser des mesures de fluctuations de résistance en fonction de la température et ainsi de confirmer ou d'infirmer, à

l'aide d'une méthode indépendante, l'interprétation des variations de l'exposant de conductivité t en fonction de la température. Des observations et résultats imprévus ont modifié l'orientation initiale des travaux de recherche et les mesures en fonction de la température n'ont pas pu être réalisées.

Après avoir mis en évidence la très forte influence des techniques expérimentales utilisées (géométrie des échantillons, contacts électriques) sur l'amplitude de bruit enregistrée, nous avons caractérisé, de manière expérimentale, l'extrême sensibilité du bruit de résistance aux défauts présents dans le système.

Le manuscrit est organisé de la manière suivante :

Le premier chapitre est consacré à la présentation générale des polymères conducteurs notamment du point de vue de leurs propriétés de conduction électronique. Les exemples de la polyaniline et des composites PANI-PMMA y sont présentés de manière plus précise.

Le deuxième chapitre est centré sur la présentation des principaux modèles de percolation et sur la description des composites PANI-PMMA dans le cadre de la percolation continue.

Dans le troisième chapitre, nous présentons le bruit en $1/f$ et son utilisation dans l'étude des propriétés de conduction dans les matériaux désordonnés.

Nous décrivons, dans le quatrième chapitre, le dispositif expérimental réalisé dans le cadre de cette étude.

Le cinquième chapitre est consacré à la l'étude de l'influence de la technique expérimentale sur l'amplitude de bruit.

Dans le dernier chapitre, nous présentons les fluctuations de résistance dans le cadre de la théorie de la percolation. L'extrême sensibilité de la mesure de bruit aux défauts présents dans le système y est soulignée.

Glossaire

CSA : Acide camphre sulfonique (dopant de la polyaniline)

EB : voir PANI-EB

MC : méta crésol (solvant de la polyaniline dopée)

p (p_c) : Fraction massique de polyaniline éméraldine base dans un composite (sa valeur au seuil de percolation)

PANI : Polyaniline

PANI-EB : Polyaniline éméraldine base (forme semi-oxydée de la polyaniline)

PMMA : Polyméthacrylate de méthyle

ρ : résistivité

S_R : amplitude de bruit

S_R : amplitude de bruit relative ($S_R = \frac{S_R}{R^2}$)

t : exposant critique de conductivité $\rho \propto (p - p_c)^t$

κ : exposant critique de bruit $S_R \propto (p - p_c)^{-\kappa}$

w : exposant critique de bruit $S_R \propto \rho^w$

Chapitre I – Les polymères conducteurs

L'objectif de ce chapitre est de présenter les matériaux polymères conducteurs étudiés au cours de cette thèse.

Nous décrirons les principales propriétés de ces matériaux en focalisant plus particulièrement sur l'exemple de la polyaniline qui est le polymère conducteur utilisé dans nos matériaux composites. Dans la première partie, nous présentons les notions de conjugaison, de dopage et de désordre, chacune de ces caractéristiques sera détaillée dans le cas de la polyaniline.

La deuxième partie est centrée sur la présentation des propriétés du transport électronique dans les polymères conducteurs.

La troisième partie sera consacrée à la description du composite polyaniline - polyméthacrylate de méthyle (PANI-PMMA).

1.1 – Aspects généraux

Dans les domaines de l'électricité et de l'électronique, les polymères ont longtemps été utilisés comme isolant ou diélectrique. A partir des années cinquante, la recherche manifesta un vif intérêt pour l'étude de matériaux associant les propriétés mécaniques des polymères classiques et les propriétés électriques des métaux. Deux méthodes furent étudiées pour synthétiser de tels matériaux :

La première consiste à introduire dans une matrice polymère des poudres ou fibres métalliques. On obtient alors un polymère dit "chargé", la conduction étant assurée par les particules introduites. On parlera de polymère conducteur extrinsèque pour souligner le caractère "étranger" des charges de conduction. Les valeurs de conductivité, limitées par la préservation des propriétés mécaniques du polymère hôte, sont de l'ordre de 10 S/cm.

La deuxième méthode consiste à créer des porteurs de charge mobiles sur la chaîne polymère elle-même. Ces matériaux sont appelés **polymères conducteurs électroniques intrinsèques (PCEI)**. Cette méthode de synthèse est véritablement née en 1977 à la suite des travaux de Heeger, MacDiarmid et Shirakawa [1] qui dopèrent le polyacétylène. Ces travaux ont été récompensés par l'attribution du prix Nobel de chimie, en l'an 2000, aux auteurs Alan

Heeger, Alan MacDiarmid, et Hideki Shirakawa pour "leurs rôles dans la découverte et le développement des polymères conducteurs électroniques".

Dans le reste de ce manuscrit, nous parlerons uniquement des PCEI.

I.1.a – Systèmes conjugués

Dans les polymères isolants, que l'on appelle polymères saturés (par exemple le polyéthylène $(CH_2)_n$), chaque atome de carbone de la chaîne macromoléculaire est lié par une liaison simple (de type σ) à quatre atomes voisins (hybridation sp^3). Tous les électrons des couches électroniques externes sont impliqués dans des liaisons covalentes. Il n'y a donc pas de charge libre susceptible de se déplacer le long de la chaîne; le matériau est alors un isolant électrique.

Dans les PCEI, la structure est différente : chaque atome de carbone est lié uniquement à trois atomes différents, ce qui laisse un électron libre par atome de carbone. Ces électrons, placés dans les orbitales p_z , forment par recouvrement avec les orbitales voisines des liaisons π . Une liaison sur deux est une liaison double. On dit alors des PCEI qu'ils sont des polymères conjugués, c'est à dire qu'ils présentent une alternance de simples et doubles liaisons. Les liaisons simples, de type σ , qui correspondent à la mise en commun de deux électrons dans les orbitales profondes, assurent la cohésion du squelette carboné de la même manière que dans les polymères saturés. Les doubles liaisons (liaison π) sont responsables de la rigidité des polymères et limitent leur solubilité.

On pourrait imaginer une délocalisation totale des électrons π sur l'ensemble de la macromolécule, à l'instar des cycles aromatiques, aboutissant ainsi à une conduction de type métallique et à des liaisons C-C de longueur équivalente. La dimérisation observée (alternance de simples et doubles liaisons) est attribuée à l'instabilité de Peierls [2]. Compte tenu du caractère quasi unidimensionnel du système et du couplage de l'onde électronique avec les vibrations du squelette carboné (phonons), les macromolécules minimisent leurs énergie par la localisation des électrons sur une certaine distance, résultant en l'alternance de simples et de doubles liaisons. Ceci crée une modulation de la longueur de liaison C-C, une augmentation de la longueur de maille et l'ouverture d'un gap dans la densité d'état. L'instabilité de Peierls tend à disparaître lorsque la température augmente ou que les couplages tridimensionnels entre chaînes sont suffisamment forts.

A l'état non dopé, les PCEI sont donc des semi-conducteurs présentant un gap de l'ordre de 1 à 4 eV et de faibles conductivités : de 10^{-10} à $10^{-16} \text{ S.cm}^{-1}$.

Cas de la polyaniline

La polyaniline émeraude base est l'état non dopé du polymère conducteur que nous avons utilisé pour réaliser les composites. Elle fait partie, avec la leucoéméraude et la pernigraniline, des produits d'oxydation de l'aniline. Cette famille, plus connue sous le nom de "noirs d'aniline", a été décrite en 1910 par Green et Woodhead [4], elle est basée sur l'existence de réactions d'oxydation réversibles entre ses différents états. La Figure I.1 présente de façon générique les différents degrés d'oxydation de la polyaniline.

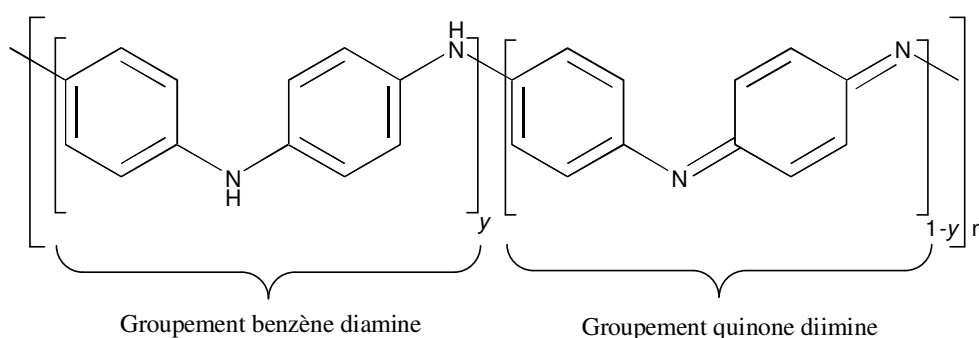


Figure I.1: Formulation générique des différentes formes de polyaniline. $y=1$ leucoéméraude, $y=0.5$ émeraude, $y=0$ pernigraniline.

Ce matériau est constitué d'une succession de cycles aromatiques de type benzéniques pontés par un hétéroatome d'azote. La polyaniline émeraude base (PANI-EB) possède autant de "groupements benzène diamine" que de "groupements quinone diimine", elle correspond à l'état d'oxydation $y=0.5$. Dans la suite de ce manuscrit, nous ne nous intéresserons qu'à cette dernière forme de PANI.

La PANI-EB est très stable sous conditions ambiantes, elle est semi-conductrice et son *gap* est estimé de l'ordre de 1.4 eV [5].

I.1.b – Dopage

Le dopage est, dans les PCEI, en général, une réaction d'oxydo-réduction qui consiste à introduire, par voie électrochimique ou chimique, des espèces accepteuses (dopage de type P réalisé par des oxydants) ou donneuses d'électrons (dopage de type N réalisé par des réducteurs) au voisinage des chaînes macromoléculaires conjuguées. On fait ainsi apparaître des charges électriques sur les chaînes et la conductivité augmente fortement pour atteindre des valeurs proches de celle des métaux (Figure I.2). L'augmentation du taux de dopage aboutit à une transition métal isolant.

Les espèces introduites lors du dopage, souvent appelés dopant ou contre ions, demeurent dans le matériau à proximité des chaînes polymères et assurent l'électroneutralité de l'ensemble. Leur présence à proximité des chaînes polymères n'est pas sans conséquence sur les propriétés de transport électrique du matériau : Il a été montré que leur rôle pouvait être déterminant dans la mise en solution [6], dans l'organisation structurale [7] et dans la stabilisation d'un état de type métallique [8].

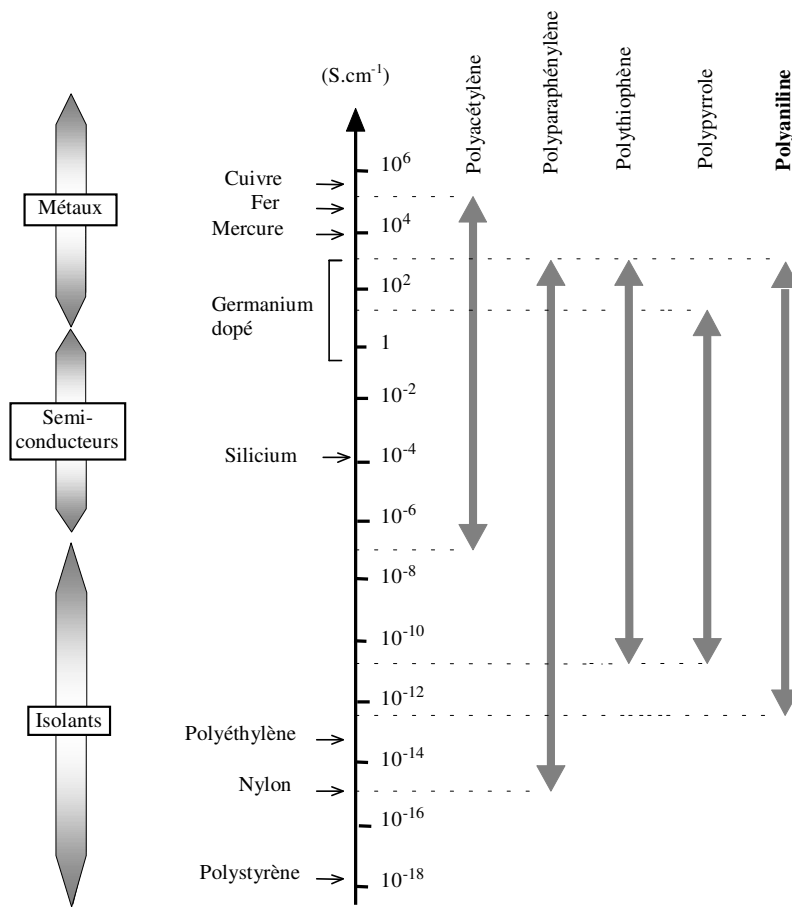


Figure I.2: Comparaison des conductivités de divers PCEI avec celles de matériaux "classiques". La large gamme de conductivité couverte par les PCEI s'explique par leurs différents taux de dopage.

Les porteurs de charge(s)

La grande facilité de déformation des chaînes polymères due à leur caractère unidimensionnel induit un fort couplage électron - phonon. Une charge introduite lors du dopage provoque une déformation locale de la chaîne et crée un état localisé dans la bande interdite; on parle alors de défauts chargés localisés. Ces quasi particules (défauts + charge)

créent des niveaux d'énergie à l'intérieur de la bande interdite (gap). Elles modifient localement l'alternance simple-double liaison et créent des domaines. Il existe trois types différents de quasi particules :

Le soliton qui est caractéristique des systèmes dégénérés (polyacétylène) et peut être vu comme un défaut séparant deux formes de résonance énergétiquement équivalentes du polymère conjugué, à l'image d'une paroi magnétique entre deux domaines ferromagnétiques up et down.

Le polaron qui possède un spin (1/2) et une charge et le **bipolaron** qui possède une charge double mais pas de spin. Il peut être vu comme une paire soliton - antisoliton qui encadre un domaine minoritaire (énergie plus élevée) dans une matrice majoritaire (énergie plus basse). Il s'étend sur quelques distance C-C (≈ 4). Polarons et bipolarons sont présents dans les systèmes non dégénérés tels que les polythiophènes. L'existence des polarons a pu être mise en évidence par des expériences de résonance paramagnétique électronique [9] et par des mesures optiques [10]. Un bipolaron est créé lorsque l'on introduit une deuxième charge dans la chaîne et que cette charge n'aboutit pas à la création d'un deuxième polaron. Le bilan énergétique serait favorable à la création de bipolarons [11] plutôt qu'à la formation de deux polarons.

Ces quasi particules, ou porteurs de charge, sont responsables de la conduction électrique dans les polymères conducteurs. Dans le cas unidimensionnel la formation de polaron ou de bipolaron est caractérisée par l'apparition d'états localisés sur les chaînes. Si le dopage est faible, la conduction ne procède que par sauts entre états localisés. Le trou ou l'électron saute d'un état localisé à un autre. Si par contre, le dopage est plus important, alors il y a recouvrement des fonctions d'onde et formation de bandes de polarons ou bipolarons. Ces bandes polaroniques devraient permettre un comportement métallique mais, dans la grande majorité des cas, le désordre (§ suivant) maintient la localisation et la conduction est assurée par un processus de sauts thermiquement activés. On peut alors distinguer deux types de sauts:

- des sauts le long des chaînes polymères (sauts intra chaînes)
- ou des sauts entre les chaînes (sauts inter-chaînes) demandant une énergie d'activation plus importante

Cette description repose principalement sur le caractère unidimensionnel des chaînes polymères. On imagine le matériau polymère comme une juxtaposition plus ou moins désordonnée d'éléments unidimensionnels séparés par les contre ions provenant du dopage. La conductivité intra chaîne est améliorée par la forte compacité de l'assemblage des chaînes qui

limite les torsions et ainsi favorise le recouvrement des orbitales π . Mais elle favorise aussi les sauts inter chaînes, notamment par l'intermédiaire des contre ions. On parle alors d'effets tridimensionnels.

A ce stade de la description, il est important de souligner que le dopage des PCEI relève de processus différents de celui des semi-conducteurs. Les espèces donneuses ou accepteuses sont introduites en forte concentration et à proximité des chaînes et non pas en substitution dans les chaînes. Ce type de dopage présente l'avantage d'être réversible et facilement contrôlable.

Cas de la polyaniline

Comme pour les autres polymères conducteurs, le dopage de la PANI peut s'effectuer selon des réactions d'oxydoréduction qui s'accompagnent d'une modification du nombre d'électrons du système π . Il s'agit ici d'une diminution, puisque la PANI subit un dopage de type p. De cette façon on peut atteindre des conductivités d'environ 10 S.cm^{-1} .

Mais le dopage de la PANI peut également s'effectuer sans modification du nombre d'électrons du système π [12], grâce au dopage protonique du polymère où seul le nombre des électrons des orbitales p impliqués dans la conjugaison diminue. Ce phénomène a longtemps constitué l'une des originalités de la PANI dans la classe des PCEI, jusqu'à la mise en évidence d'un processus similaire dans les polyvinylènes hétérocycliques par Han et Elsenbaumer [13] en 1989. Le dopage protonique est un processus acido-basique réversible qui permet de rendre le stade émeraaldine conducteur par la protonation des atomes d'azote, pour aboutir à un sel d'émeraaldine sans modification de l'état d'oxydoreduction de la polyaniline. Cette réaction est rendue possible par les propriétés acido-basiques de la PANI. En effet, des études ont montré que la PANI possède deux pKa égaux à 2.5 et 5.5, respectivement attribués aux fonctions quinone diimines et benzène diamines [14]. La majeure partie des auteurs s'accorde sur le fait que la protonation s'effectue exclusivement sur les sites imines (-N=) [15]. Le taux de dopage de la PANI peut donc être contrôlé par le pH de la solution dopante pour atteindre un taux maximum de 50% molaire (correspondant à la protonation totale des sites imines). Le mécanisme de dopage protonique de PANI-EB est montré en Figure I.3. Le squelette macromoléculaire protoné effectue un réarrangement redox interne qui transforme la PANI en un polymère qui possède des cycles énergétiquement équivalents de type benzénique. La procédure de dopage crée un défaut électronique de type polaronique, délocalisé sur plusieurs unités monomères, et s'accompagne aussi de l'incorporation d'un contre-ion pour préserver l'électroneutralité.

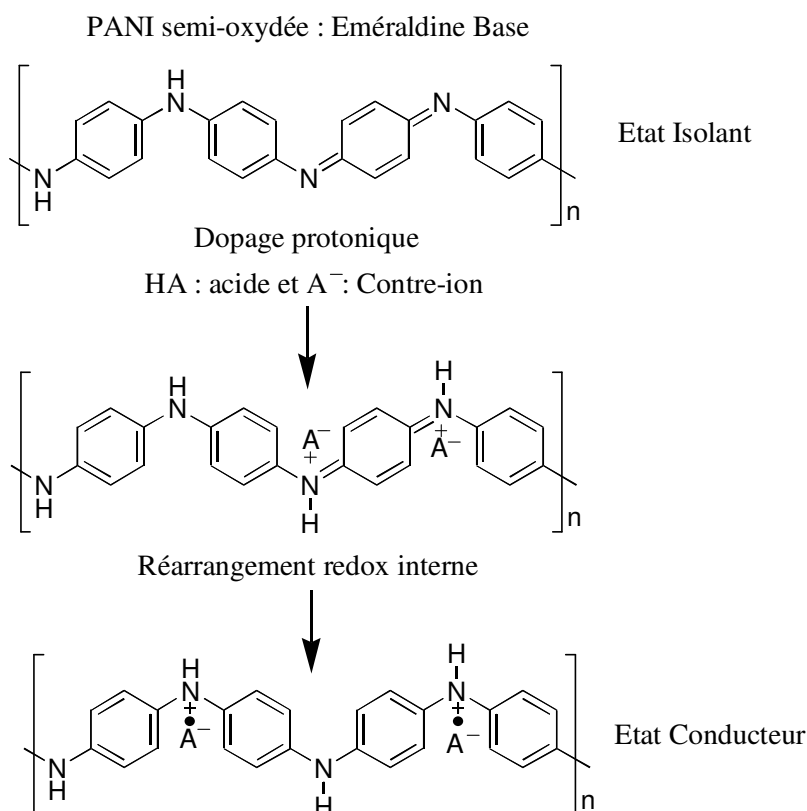


Figure I.3: Dopage protonique de la polyaniline éméraldine base : c'est une réaction acide-base où le proton labile de l'acide vient se fixer sur l'azote des sites imines de PANI-EB.

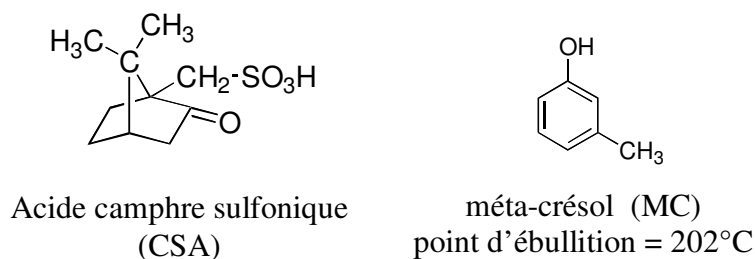


Figure I.4: Dopant et solvant utilisés pour la synthèse de PANI(CSA)_{0.5}/MC

La procédure de dopage protonique, performante et facile à mettre en œuvre, est celle utilisée au laboratoire et donc également dans l'élaboration de nos échantillons. Il existe, aujourd'hui, plusieurs types de PANI qui correspondent aux différentes étapes de son développement. Nous avons choisi, pour notre étude, le système utilisant le couple solvant/dopant constitué du méta-crésol et de l'acide camphre sulfonique (CSA) (Figure I.4). Le taux de dopage maximal est de une molécule de CSA pour un atome d'azote imine, on note : PANI(CSA)_{0.5}/MC. Bien que ce système ne soit pas le dernier né de la famille PANI, la

maîtrise de sa synthèse et les connaissances accumulées sur ses propriétés de conduction en font une valeur sûre dans le cadre de cette étude "novatrice".

I.1.c – Désordre

Un troisième concept important pour la physique des polymères conducteurs, après avoir cité ceux du dopage et de la structure conjuguée, est la notion de désordre. Le désordre a pour effet d'induire une localisation des états électroniques qui est particulièrement drastique à une dimension, puisqu'elle survient quelle que soit l'intensité du potentiel de désordre.

Les causes de désordre sont multiples et se manifestent à différentes échelles. On parlera de **désordre homogène** lorsque l'on se place à l'échelle moléculaire et de **désordre hétérogène** pour les échelles mésoscopiques et macroscopiques.

Les causes de **désordre homogène** sont de deux types; le désordre chimique (défauts de polymérisation, défauts de conjugaison, bouts de chaîne) et le désordre de conformation (rotation des cycles autour des liaisons intercycles).

Le **désordre hétérogène** fait, quant à lui, intervenir la notion de grains conducteurs ou d'îlots métalliques. On décrit le système par une alternance de zones fortement conductrices (parce que bien dopées et/ou bien ordonnées) et de zones isolantes (parce que peu dopées et /ou amorphes). Une même macromolécule peut sembler appartenir partiellement à chacune des ces régions.

L'organisation du matériau, donc la quantité et le type de défauts rencontrés est déterminante quant aux propriétés de la conduction. Le mode de synthèse chimique et la mise en forme interviennent de façon critique dans l'existence d'un ordre partiel au sein des PCEI. En général, pour des PCEI "classiques", la conductivité croît quand la température augmente, reflétant la conduction par sauts caractéristique des matériaux désordonnés à états localisés. A l'inverse, certains modes de préparation conduisant à une structure plus ordonnée du matériau permettent d'obtenir des polymères qui présentent certaines caractéristiques de l'état métallique [16].

Exemple de la polyaniline

Les travaux de Djurado *et al.* révèlent que les films de PANI(CSA)_{0.5}/MC sont semi-cristallins avec des cristallites qui représentent 30 à 40% de la masse du film autosupporté [17]. Par ailleurs, les travaux de Minto et Vaughan [18] montrent que les films de PANI(CSA)/MC possèdent une anisotropie structurale marquée suivant leur épaisseur : les chaînes de PANI-CSA se répartiraient selon des plans parallèles à la surface du film. Une

distance interchaîne de 3.5 Å séparerait les macromolécules de PANI qui adopteraient une conformation coplanaire, favorisant l'obtention de conductivité élevée, et où le CSA occuperait l'espace disponible en s'intercalant entre les plans définis par les chaînes de PANI. Une distance de 20 Å est interprétée comme une longueur caractéristique intrachaîne, qui est mise en adéquation avec l'obtention d'une conformation de type pelote étendue (Cao *et al.* [19]). Minto et Vaughan proposent d'expliquer leurs résultats selon un modèle structural hétérogène, où coexistent:

- une phase cristalline où la PANI a une conformation coplanaire
- une phase amorphe où une certaine organisation se développe suite à la présence d'un phénomène de reconnaissance moléculaire impliquant le MC, la PANI et le CSA.

Cette dernière assertion est confortée par l'étude de l'influence de vapeurs de MC sur des films obtenus par évaporation de solutions de PANI-CSA dans le chloroforme par Djurado *et al.* [17]. Après (re)-séchage des films et en liaison avec les études effectuées par Pouget *et al.* [20], les auteurs concluent que les vapeurs de MC induisent une réorganisation structurale avec une augmentation du taux de cristallinité et une amélioration de l'arrangement de la phase amorphe. Le rôle du MC serait donc, outre de favoriser la formation de zones cristallines, d'augmenter la conductivité dans les zones amorphes par des interactions spécifiques.

Par ailleurs, les conclusions de nombreuses études effectuées sur différentes PANI dopées convergent vers une constatation importante : une cristallinité accrue entraîne l'augmentation de la conductivité. Ainsi, dans la littérature, on présente souvent PANI(CSA)/MC comme un matériau hétérogène où les domaines cristallins sont fréquemment associés aux zones de type métallique (de conductivité microscopique voisine de celle des métaux) et les parties amorphes à des barrières plus ou moins isolantes. Les travaux du laboratoire utilisant la résonance magnétique (RMN, RPE) ont participé à cette description, en montrant que la dynamique des spins mobiles (portés par les polarons) se comprenait dans un modèle hétérogène avec une forte conduction de type métallique à l'échelle des chaînes.

I.2 – Transport électronique dans les PCEI

I.2.a – Notions fondamentales

Il n'existe pas de théorie générale sur les propriétés de conduction dans les polymères conducteurs. On peut, néanmoins, dégager à l'aide de l'ensemble des travaux de recherche effectués jusqu'à ce jour, un certain nombre d'éléments essentiels à la compréhension des phénomènes de transport dans les polymères.

Les notions qui distinguent les propriétés de conduction des polymères de celles des métaux et des semi-conducteurs sont les notions de désordre, de conjugaison et de dopage.

Le comportement de la conductivité des PC dopés est intermédiaire entre le métal et le semi-conducteur. Dans un métal, le nombre de porteurs de charge reste constant et sa conductivité croît lorsque la température diminue parce que la mobilité augmente. A l'inverse, dans les semi-conducteurs la conductivité décroît de manière exponentielle quand la température diminue parce que les porteurs doivent être excités thermiquement pour "sauter" le gap et entrer dans la bande de conduction. Dans les polymères conducteurs le nombre de porteurs de charge est constant avec la température mais la conductivité diminue généralement avec celle-ci mais de manière moins importante que dans les semi-conducteurs. Cette particularité est caractéristique des matériaux désordonnés où la conduction s'effectue par saut ("hopping"=processus de saut assisté par les phonons) entre états localisés. Dans la très grande majorité des PCEI, et au moins à "basse" température, la conductivité suit une loi du type :

$$\sigma(T) \propto \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^\gamma \right] \quad (\text{I.1})$$

avec $\frac{1}{4} < \gamma < \frac{1}{2}$

Différents modèles basés sur des représentations microscopiques du matériau très différentes conduisent au même type de dépendance formelle de la conductivité en fonction de la température. Nous verrons, dans la suite, comment à partir d'une description basée sur une image de désordre homogène ou hétérogène les propriétés de transport sont décrites.

Exemple de la polyaniline

La Figure I.5 présente la courbe typique de variation thermique de la conductivité en régime continu des films PANI(CSA)_{0.5}. On remarque la présence d'un maximum (pour

$T=260 \pm 4$ K) qui marque la limite entre une région à “basse température”, caractéristique des systèmes désordonnés, où la conductivité se comporte qualitativement comme dans les semi-conducteurs et une région de type métallique où la conductivité décroît quand la température augmente. La partie à basse température est relativement bien ajustée par une loi en "exponentielle étirée" (I.1) où γ varie de $\frac{1}{4}$ à $\frac{1}{2}$ suivant les conditions de synthèse, de dopage et de mise en forme de la polyaniline.

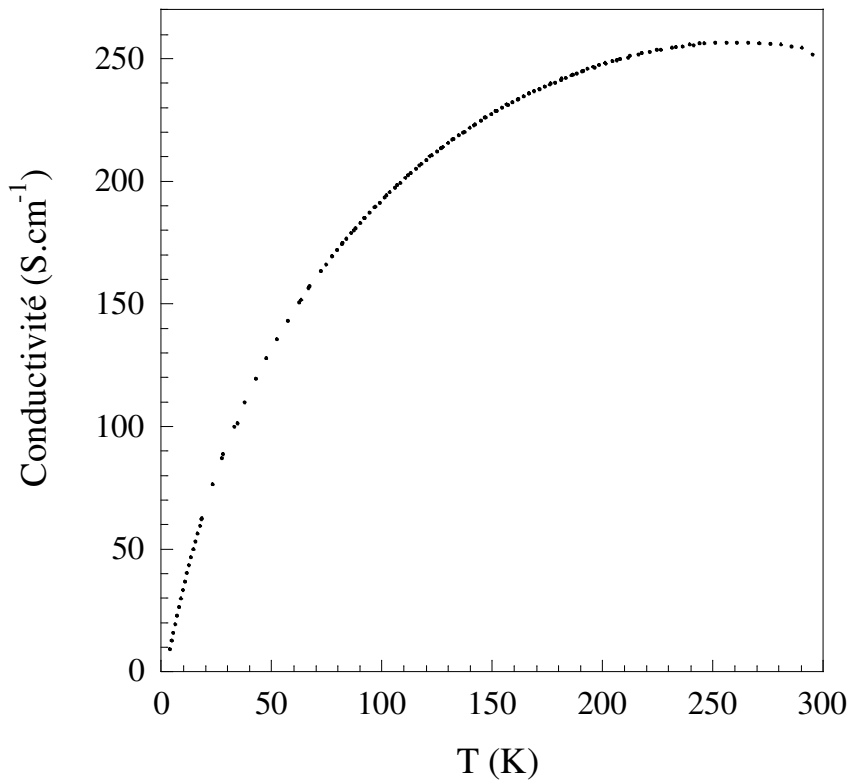


Figure I.5: Variation thermique de la conductivité en régime continu d'un film de PANI(CSA)_{0.5}/MC.

I.2.b – Modèles de transport dans les PCEI

Quels qu'ils soient, les modèles de hopping utilisés pour les polymères conducteurs prennent systématiquement comme point de départ le taux de transition entre deux états localisés i et j , étudié par Miller et Abrahams [21], dont l'expression générale est :

$$\Gamma_{ij} = \Gamma t_{ij}^2 \exp\left(-\frac{\Delta_{ij}}{k_B T}\right) \quad (\text{I-2})$$

où Γ est une constante indépendante de la température, k_B la constante de Boltzmann, t_{ij} une énergie de transfert électronique et Δ_{ij} l'énergie d'activation du processus de saut. Ces deux derniers termes dépendent bien entendu directement du cadre du modèle choisi. Le terme t_{ij}^2 correspond à la transparence d'une barrière de potentiel et s'écrit :

$$t_{ij}^2 = \exp[-2r/\chi]$$

où χ correspond à la longueur typique de délocalisation de la fonction d'onde et r est la distance entre états localisés.

A partir de l'expression du taux de transition différents modèles ont été élaborés en fonction des représentations microscopiques choisies.

Historiquement, le premier cadre d'analyse de la variation thermique de la conductivité dans les PCEI fut celui du **désordre homogène**, initialement introduit pour décrire la conduction due aux impuretés dans les semi-conducteurs à basse température [22]. Dans cette théorie, les états localisés sont répartis de façon homogène et isotrope et le système paraît homogène à toutes les échelles de longueur (supérieures à quelques fois la distance interatomique). La seule échelle de longueur du problème est la longueur de délocalisation χ . Le modèle de Mott [22], ou "Variable Range Hopping" (VRH ou sauts à portée variable) décrit le cas d'une localisation des états électroniques autour du niveau de Fermi, E_F , avec une décroissance exponentielle de la fonction d'onde (localisation d'Anderson). L'auteur suppose que la densité d'états au niveau de Fermi $g(E_F)$ est constante et égale à g_0 :

$$\Delta_{ij} \propto [r_{ij}^D g_0]^{-1} \text{ où } D \text{ est la dimension de l'espace.}$$

Le taux de transition entre deux états localisés (I-2) s'écrit :

$$\Gamma_{ij} \propto \exp\left(-\frac{2r_{ij}}{\chi} - \frac{1}{k_B T r_{ij}^D}\right)$$

A partir de cette expression, on obtient la distance optimum de saut entre états en fonction de la température :

$$r_{opt.}(T) \propto T^{-\frac{1}{D+1}}$$

et la dépendance thermique de la conductivité macroscopique :

$$\ln(\sigma/\sigma_0) \propto T^{-\frac{1}{D+1}}$$

En dimension 3, cette expression donne pour γ une valeur de 0.25.

Efros et Shklovskii [23] apporte un paramètre supplémentaire au modèle de Mott, en prenant en compte les interactions coulombiennes entre états. Cette interaction modifie la

densité d'états au niveau de Fermi en ouvrant un pseudo gap et par conséquent l'exposant γ qui prend la valeur 0.5.

Le second cadre d'analyse de la conductivité dans les polymères conducteur est celui du **désordre hétérogène**. Plusieurs études [24][20] apportent un faisceau convergent d'observations en faveur de l'existence d'hétérogénéités (au sens des propriétés de conduction) mésoscopiques dans les PCEI. Le modèle des grains conducteurs et de barrières isolantes semble le plus général pour décrire les propriétés de transport dans les polymères conducteurs "assez" et "très" désordonnés. Il s'appuie sur l'image illustrée en Figure I.6. Dans cette classe de modèle intervient au moins une autre échelle de longueur : la dimension des grains d (et/ou leur distance s) qui devient prépondérante par rapport à χ .

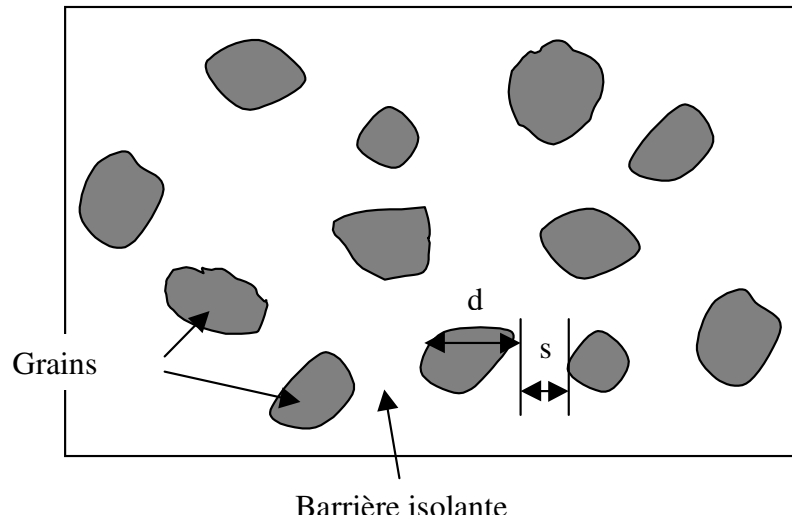


Figure I.6: Représentation schématique des systèmes dans le cadre du modèle de désordre hétérogène. d taille typique des grains et s distance entre grain.

Initialement, ce sont sur des matériaux granulaires qu'ont été développés les modèles de conduction dans le cas du désordre hétérogène [25]. Les matériaux granulaires consistent en des particules métalliques de l'ordre d'une dizaine de nanomètres dispersées dans un isolant. Quand la fraction métallique est faible, les grains sont isolés. Pour calculer le taux de transition (I-2), la distance entre états localisés est remplacée par la distance entre les surfaces des grains et l'expression de Δ_{ij} est remplacée par :

$$\Delta_{ij} = E_i + E_j + |E_i - E_j|$$

Les termes E_i et E_j correspondent à l'énergie de charge, c'est à dire l'énergie qui correspond à l'ajout ou au retrait d'un électron du grain métallique. Elle est liée aux dimensions géométriques du problème par la capacité de chaque grain qui est inversement proportionnelle

à son diamètre. C'est une énergie pertinente dès que les grains sont suffisamment petits (ordre de grandeur du nm à la dizaine de nm). $|E_i - E_j|$ est l'énergie d'activation du processus de saut. Δ_{ij} est donc une fonction des paramètres géométriques d et s . Par optimisation de la distance de saut en fonction de T , Sheng *et al.* [25] ont calculé la variation thermique de la conductivité et ont obtenu un exposant γ voisin de 0.5 (I-1).

Dans un deuxième temps, ce modèle a été repris par Zuppiroli *et al.* dans le cas des polymères conducteurs [26]. L'intérêt fondamental de ce modèle réside dans la description de l'origine et des caractéristiques des grains conducteurs du PCEI. Les grains sont décrits comme des "amas polaroniques" fortement dopés et les contre ions agissent comme des potentiels attractifs pour le porteur de charge, ils facilitent l'effet tunnel entre les chaînes polymères.

I.3 – Composites polymères conducteurs

I.3.a – Présentation

Dans la suite de ce document, nous désignerons indifféremment par "composite " ou "mélange" PANI-PMMA la dispersion de polyaniline dopée dans une matrice polymère isolante (le polyméthacrylate de méthyle). Les composites peuvent être réalisés soit par extrusion à chaud [27], soit par co-dissolution : deux solutions, l'une de PANI dopée et l'autre du polymère qui jouera le rôle de matrice, sont préparées dans le même solvant et ensuite mélangées. Le composite (sous forme de film) est obtenu après évaporation du solvant. Cette dernière technique est celle que nous avons utilisée.

Les mélanges à base de polyaniline, obtenus par co-dissolution, sont, d'un point de vue fondamental, une réalisation exemplaire de systèmes à **très bas seuil de percolation électrique**. Il suffit en effet, de quelques fractions de pourcent de PANI dans le composite pour voir apparaître une conductivité macroscopique. Ces systèmes offrent trois domaines d'investigation qui sont : la vérification des lois de percolation, la compréhension des mécanismes de transport électronique et la détermination de la structure et de la morphologie de la phase dispersée de PANI.

D'un point de vue appliqué, les composites constituent une façon d'allier aux propriétés de conduction électrique les propriétés mécanique des polymères classiques et de répondre à l'exigence technico-économique du contrôle de niveau de conductivité, c'est à dire, de produire des matériaux avec une conductivité voulue : de nulle à celle de la PANI pure. De

plus, étant donné le très faible seuil de percolation électrique, on peut obtenir des mélanges avec peu de modifications des propriétés intrinsèques du polymère hôte. On peut ainsi par exemple conserver sa transparence dans le visible ou ses caractéristiques mécaniques.

I.3.b – Préparation

Au cours de cette thèse, nous avons étudié le système composite obtenu à partir de la dispersion de PANI(CSA)_{0.5}/MC dans un polymère très couramment utilisé dans l'industrie : la polyméthacrylate de méthyle (PMMA) présenté sur la Figure I.7

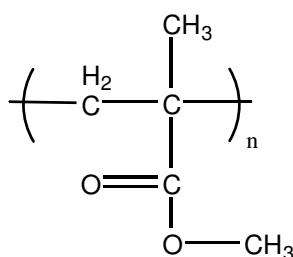


Figure I.7: La matrice isolante : le polyméthacrylate de méthyle

Synthèse de la polyaniline émeraldine base

La polyaniline est synthétisée à -25°C par oxydation d'aniline en milieu aqueux acide (HCl) en utilisant du peroxodisulfate d'ammonium ((NH₄)₂S₂O₈) comme oxydant. Ceci conduit à une forme de polyaniline protonée par HCl. La déprotonation se fait en excès de solution aqueuse d'ammonium (0.3 M de NH₃). Les détails de cette synthèse sont donnés dans la référence [28].

Solution de PANI(CSA)_{0.5} dans le méta-crésol

Une solution de PANI(CSA)_{0.5} dans le méta-crésol est alors préparée. Elle est concentrée à 0,5% en poids de PANI-EB :

$$C_1 = \frac{\text{masse PANI - EB}}{\text{masse (solvant + dopant + PANI - EB)}} = 5.10^{-3}$$

PANI-EB et CSA sont successivement pesés dans un flacon. La masse de CSA est ajustée de façon à obtenir un taux de dopage optimal égal à 50% molaire : soit une mole de CSA pour une mole d'unité imine de PANI-EB. La quantité adéquate de MC est alors ajoutée rapidement aux deux composants précédemment pesés. Le mélange à trois composants est ensuite soumis à une forte agitation magnétique, sur une plaque chauffante thermostatée à 40°C pendant 3 jours, puis ensuite à température ambiante, jusqu'à ce que l'on n'observe plus

aucune évolution notable du spectre d'absorption UV-vis-NIR. La préparation est alors centrifugée (5000 tours.min⁻¹) pendant 15 minutes. La fraction qui se sédimente est retirée. La concentration C_1 de PANI-EB en solution dans le MC est recalculée en mesurant la différence entre la masse initiale de PANI-EB et la masse de PANI-EB présente dans la fraction sédimentée (après déprotonation et séchage).

Solution de polymère isolant

Une solution de PMMA dans le solvant méta-crésol concentré à 10% est préparée :

$$C_2 = \frac{\text{masse PMMA}}{\text{masse (solvant + PMMA)}} = 0.1$$

Préparation des composites

Les concentrations p (ou fraction massique) des différentes solutions sont choisies en fonction du seuil de percolation : 3 ou 4 échantillons de concentrations différentes sont élaborés, à partir de la mesure de conductivité, le seuil de percolation est estimé. En fonction de cette estimation, on choisit une dizaine de concentrations p , différentes qui permettent d'étudier la transition conducteur –isolant du côté conducteur. La fraction massique p est définie par :

$$p = \frac{\text{masse PANI (EB)}}{\text{masse (PANI (EB) + CSA + PMMA)}}$$

Les concentrations étant choisies, on calcule le rapport correspondant des masses de solution PANI et de solution de matrice à mélanger. La solution de PANI est pesée en premier, puis on y rajoute la quantité appropriée de solution de matrice. Cette méthode permet d'obtenir une bonne précision quant à la concentration des solutions. Les flacons contenant les mélanges sont fermés hermétiquement et placés sur un agitateur pendant plusieurs jours, jusqu'à obtention d'une "solution homogène à l'œil".

On prélève 0.8 ml de chaque solution que l'on dépose sur des lamelles de verre déposée sur une plaque chauffante (température 45°C). L'ensemble est placé sous une hotte aspirante pendant deux jours pour permettre l'évaporation du solvant. Des films de 40 à 60 μm d'épaisseur sont obtenus. L'ensemble (lamelles de verre et film polymère) est ensuite déposé dans une solution de CSA à 1 molaire pendant quelques heures pour permettre de détacher le film de la lamelle.

Remarque : Dans la suite du manuscrit, lorsque nous faisons référence à une concentration en phase conductrice, il s'agit toujours d'une concentration massique. Dans le cas des mélanges PANI-PMMA, cette fraction est considérée comme équivalente à la fraction volumique dans la mesure où les densités des deux phases sont très proches.

I.3.c – Intérêts

En conclusion de ce chapitre, nous donnons quelques exemples d'application des PCEI et de leurs composites dans l'industrie. Certaines de ces applications sont déjà commercialisées d'autres sont encore à l'étude.

Applications des PCEI

C'est dans le domaine des **batteries organiques** que les polymères conducteurs ont trouvé leurs premières applications. Le caractère réversible du dopage permet de charger et décharger l'anode réalisée en PCEI. Ainsi, Bridgestone a commercialisé dans les années 1980 des accumulateurs rechargeables fonctionnant avec du polypyrrole ou de la polyaniline.

Du fait de leur niveau élevé de conductivité (jusqu'à 500 S.cm^{-1}) et de leur constante diélectrique "modérée" (inférieure à celle des métaux), les PCEI absorbent les radiations électromagnétiques et sont par conséquent de bons candidats pour le **blindage électromagnétique**. Ces propriétés sont particulièrement intéressantes pour le secteur militaire, notamment dans le domaine de la **furtivité**.

Enfin, c'est dans le secteur des **composants électroniques** que les polymères conjugués connaissent le plus grand intérêt. Leur facilité de mise en œuvre, leur faible coût en font de bons candidats pour la fabrication de dispositifs électroniques telles que les **diodes électroluminescentes** ou les **transistors**. (50% des contributions aux derniers congrès ICSM [30])

Applications des composites polymères conducteurs

Les techniques de fabrication des composites ont permis d'utiliser les polymères dans la **protection des métaux contre la corrosion**. Wessling *et al.* [29] ont montré que le dépôt d'un film composite contenant une fraction de PANI sur une surface métallique permet de diminuer le taux de corrosion d'un facteur 10^4 . Des produits anti-corrosifs à base de polyaniline sont aujourd'hui commercialisés (Ormecon) et utilisés dans le secteur aéronautique, naval, ou dans la récupération des eaux usagées.

Les mélanges peuvent également être utilisés pour éliminer les charges électrostatiques. Ainsi, Bayer AG commercialise des films transparents à base de polythiophènes substitués pour la protection antistatique des pellicules photographiques et Panipol (Neste) fabrique des boîtiers contenant de la PANI pour la protection des composants électroniques.

Références

- [1] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **16** (1977), 578
- [2] R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids* (1956), Oxford Univ. Press, Londres
- [3] D. Jérôme, H. J. Schulz, *Advances in Physics*, **31** (1982), 299
- [4] A. G. Green, A. E. Woodhead, *J. Chem. Soc.*, **97** (1910), 2388
A. G. Green, A. E. Woodhead, *J. Chem. Soc.*, **101** (1912), 1117
- [5] J. L. Brédas, *Conjugated Polymers and Related Materials : The Interconnection of Chemical and Electronic Structure* (1993), Eds. W. R. Salaneck, I. Lundström, B. Ranby, Oxford University Press, Oxford, Part. 3, p.187
- [6] A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Synth. Met.*, **69** (1995), 85
- [7] R. S. Kohlman, J. Joo, Y. Z. Wang, J. P. Pouget, H. Kaneto, T. Ishiguro, A. J. Epstein, *Phys. Rev. Lett.*, **74** (1995), 773
- [8] L. Zuppiroli, M. N. Bussac, S. Paschen, O. Chauvet, L. Forro, *Phys. Rev. B*, **50** (1994), 5196
- [9] F. Genoud, M. Guglielmi, M. Nechtschein, E. Genies, M. Salmon, *Phys. Rev. Lett.*, **55** (1985), 118
- [10] J. L. Brédas, J. C. Scott, K. Yakushi, G. B. Street, *Phys. Rev. B*, **30** (1984), 1023
- [11] J. L. Brédas, G. B. Street, *Acc. Chem. Res.*, **18** (1985), 309
- [12] A. G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Lower-Dimensional Systems and Molecular Electronic* (1991), Plenum Press, New-York, p.303
- [13] C. C. Han, R. L. Elsenbaumer, *Synth. Met.*, **30** (1989), 123
- [14] M. Dioromedof, F. Hautier-Cristofini, R. De Surville, M. Jozefowicz, L. T. Yu, R. Buvet, *J. Chim. Phys.*, **68** (1971), 1005
F. Genoud, C. Ménardo, M. Nechtschein, J. P. Travers, P. Hany, *Springer Series in Solid States* (1987), Eds. H. Kuzmany, M. Mehring, S. Roth, Springer-Verlag, Heidelberg, Vol. 76, p.244
- [15] A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, M. Halppern, W. S. Huang, S. L. Mu, N. L. D. Somasiri, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **121** (1985), 173
- [16] R. S. Kohlman, J. Joo, A. J. Epstein, *Physical Properties of Polymers Handbook* (1996), Ed. J. E. Mark, AIP press, New-York, Chap. 34, p.453
E. M. Conwell, *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers* (1997), Ed.

- H. S. Nalwa, JOHN WILEY & SONS, Chichester, Vol 4, p.1
- R. S. Kohlman, A. J. Epstein, *Handbook of Conducting Polymers* - 2^{nde} édition (1998),
Eds. T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, Marcel Dekker, New York,
p.343
- R. Menon, C. O. Yoon, D. Moses, A. J. Heeger, *ibid.*, p.27
- [17] D. Djurado, Y. F. Nicolau, I. Dalsseg, E. J. Samuelsen, *Synth. Met.*, **84** (1997), 121
- [18] C. D. G. Minto, A. S. Vaughan, *Polymer*, **38** (1997), 2683
- [19] Y. Cao, P. Smith, *Polymer*, **34** (1993), 3139
- [20] J. P. Pouget, Z. Oblakowski, Y. Nogami, P. A. Albouy, M. Laridjani, E. J. Oh, Y. Min,
A. G. MacDiarmid, J. Tsukamoto, T. Ishiguro A. J Epstein, *Synth. Met.*, **65** (1994), 131
J. P. Pouget, C. H. Hsu, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Synth. Met.*, **69** (1995), 119
- [21] A. Miller, E. Abrahams, *Phys. Rev.*, **120** (1960), 745
- [22] N. F. Mott, *J. Non Cryst. Solids*, **1** (1968), 1
N. F. Mott, *Philos. Mag.*, **19** (1969), 835
N. F. Mott, *Electronic Processes in Non Crystalline Solids* (1979), Clarendon Press,
Oxford
- [23] A. L. Efros, B. I. Shklovskii, *J. Phys. C : Solid State Phys.*, **8** (1975), L49
A. L. Efros, *J. Phys. C : Solid State Phys.*, **9** (1976), 2021
A. L. Efros, N. Van Lien, B. I. Shklovskii, *Solid State Communications*, **32** (1979), 851
- [24] B. Sixou, Thèse de l'Université Joseph Fourier, Grenoble I, *Propriétés de transport dans
les polymères conducteurs électroniques*, 1996
- [25] P. Sheng, B. Abeles, *Phys. Rev. Lett.*, **28** (1972), 34
P. Sheng, B. Abeles, Y. Arie, *Phys. Rev. Lett.*, **31** (1973), 44
P. Sheng, J. Klafter, *Phys. Rev. B*, **27** (1983), 2583
B. Abeles, P. Sheng, M. D. Coutts, Y. Arie, *Adv. Phys.*, **24** (1975), 407
- [26] L. Zuppiroli, M. N. Bussac, S. Paschen, O. Chauvet, L. Forro, *Phys. Rev. B*, **50** (1994),
5196
- [27] J. P. Yang, P. Rannou, J. Planès, A. Pron, M. Nechtschein, *Synth. Met.*, **93** (1998), 169
- [28] P. M. Beadle, Y. F. Nicolau, E. Banka, P. Rannou, D. Djurado, *Synth. Met.*, **95** (1998),
29
- [29] B. Wessling, *Synth. Met.*, **93** (1998), 143
- [30] Volumes complets de *Synth. Met.* **119-120** (2001) et **135-136** (2003)

Chapitre II – Percolation et transport électronique dans les composites polymères conducteurs

II.1 – La percolation

II.1.a – Introduction

Le terme percolation (du latin "percolare", couler à travers) a été introduit en 1957 par les mathématiciens Broadbent et Hammersley [1] qui étudiaient le problème du passage d'un fluide dans un filtre partiellement obstrué. Ces auteurs ont donné un cadre mathématique et rigoureux au phénomène de la percolation dont le concept avait déjà été abordé par les chimistes Flory et Stockmayer [2] qui s'intéressaient aux réactions de polymérisation réticulaire tridimensionnelle de chaînes polymères. Flory note en particulier le passage soudain de l'état de solution à celui de gel pour un certain avancement de la réaction. Il montre que cette transition correspond à l'apparition d'une structure macroscopique de chaînes branchées.

Aujourd'hui, le terme de percolation est utilisé pour une grande variété de situations et fait appel à la notion de diffusion dans un système aléatoire partiellement connecté. L'eau qui s'écoule à travers le café dans un percolateur, la propagation des incendies de forêt ou encore l'extraction pétrolière dans les roches poreuses (percolation d'invasion) sont autant de phénomènes qui sont décrits par les lois de la percolation.

Les phénomènes de percolation suivent des lois du même type que celles utilisées pour les transitions de phase du second ordre. Ces phénomènes présentent la particularité d'évoluer très rapidement pour une certaine valeur du paramètre de contrôle : un exemple classique est celui de la transition entre états ferromagnétique et paramagnétique en fonction de la température. Un matériau ferromagnétique dont on augmente la température voit son aimantation M diminuer; à la température de Curie T_c , les propriétés de l'aimant sont brusquement modifiées : l'aimantation devient quasi nulle. Cette évolution suit une loi du type :

$$M \propto (T_c - T)^\beta$$

Ces phénomènes sont dits critiques pour caractériser le fait que leurs propriétés peuvent changer brusquement en réponse à une variation même très faible des conditions extérieures.

Dans le cas de la transition de percolation le paramètre de contrôle est celui qui décrit la connectivité du réseau et sa valeur critique est appelée seuil de percolation. Les lois qui régissent l'évolution du système sont fonction de la distance au seuil de percolation élevée à un certain exposant que l'on appelle **exposant critique** (exposant β dans le cas de l'aimantation).

II.1.b – Définitions

Les problèmes de percolation les plus simples sont ceux dit de "percolation sur réseau". Sur la Figure II.1, nous avons représenté un réseau régulier carré à deux dimensions mais il existe de nombreuses géométries différentes, par exemple, réseau triangulaire, réseau nid d'abeille à deux dimensions ou encore réseau cubique ou hexagonal compact en trois dimensions. On appelle **site** les points d'intersection des différents "segments" et **liens** ces différents segments. Supposons que chaque **lien** (ou **site**) puisse être dans l'un ou l'autre des états : intègre ou coupé (occupé ou non occupé). On peut, alors, distinguer deux classes de problèmes de percolation sur réseau :

- la percolation de **sites** pour laquelle deux sites plus proches voisins sont connectés s'ils sont occupés. Tous les liens sont intègres ou actifs.
- la percolation de **liens** pour laquelle deux sites sont connectés si le lien qui les unit est intègre. Tous les sites sont occupés.

La Figure II.1 est une illustration de la percolation de liens. Nous discuterons, dans la suite du manuscrit, de ce type de percolation parce qu'il est plus adapté à la description des propriétés de transport.

Soit x la probabilité pour qu'un lien soit intègre ($(1-x)$ la probabilité qu'il soit coupé). Si $x=0$ tous les liens sont coupés, au fur et à mesure que x augmente, on voit apparaître des liens intègres disséminés à travers tout le réseau puis quelques structures isolées de plusieurs liens, appelés **amas**. Un **amas** est défini comme étant un ensemble de liens ayant chacun un site en commun avec au moins un autre lien de l'ensemble. Si on augmente encore x , les amas vont s'agrandir et d'autres apparaître. Pour une valeur critique de x , appelée **seuil de percolation** et noté x_c , un amas particulier qui s'étend dans toutes les directions de l'espace se forme. Cette amas permet de connecter les "bords" du réseau. Dans le cas où l'on considère l'écoulement d'un fluide sur le réseau (eau, courant...) cette amas permet le passage d'un côté à l'autre du réseau; c'est l'**amas infini (ou amas percolant)**.

Il est important de noter que la valeur du seuil de percolation est dépendante de la dimension de l'espace et de la nature géométrique du réseau (réseau carré, réseau triangulaire...). Cette valeur seuil est parfaitement définie dans le cas du réseau infini mais pour de faibles tailles, elle présente de grandes dispersions et un biais systématique (correction de taille finie). x_c décroît lorsque la connectivité (nombre de liens autour d'un site) du réseau augmente ou lorsque la dimension augmente (augmentation de la connectivité, exemple : réseau carré en 2 D, réseau cubique en 3D) : à x fixé, on augmente dans l'un ou l'autre cas la possibilité de réaliser des chemins entre deux points quelconques.

La description d'un réseau de percolation nécessite l'utilisation des termes (Figure II.1) :

- amas isolés (amas non connectés à l'amas infini) (1)
- amas infini constitué d'un squelette, défini comme étant l'ensemble des liens indispensables à la percolation, de bras morts (liens inutiles du point de vue du transport (2)), de boucles (liens redondants (3)) et de liens "rouges" (si on coupe un lien rouge, on coupe l'amas infini en deux (4)).

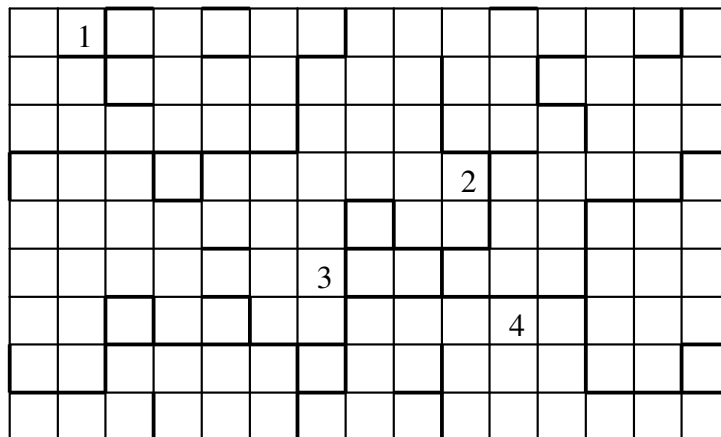


Figure II.1 : Illustration de la percolation de liens sur une portion de réseau carré. Les liens en gras sont les liens intègres. (1) amas isolé, (2) bras mort de l'amas infini, (3) boucle, (4) lien "rouge".

II.1.c – Grandeurs caractéristiques

Dans cette partie, nous présentons les deux principales grandeurs permettant de caractériser les amas du réseau de percolation : La probabilité $P(x)$ pour qu'un lien appartienne à l'amas infini et la longueur de corrélation ξ_p . (Il existe d'autres grandeurs

caractéristiques des réseaux de percolation qui évoluent avec le même type de loi, nous ne les présenterons pas ici. Une description détaillée peut être trouvée dans l'ouvrage référencé [3]

La **probabilité pour un lien d'appartenir à l'amas infini** présente un comportement singulier, similaire à celui d'un paramètre de transition de phase du second ordre :

$$P(x) \propto (x - x_c)^\beta \text{ pour } x \geq x_c \text{ et } P(x) = 0 \text{ pour } x < x_c$$

La longueur de corrélation ξ_p donne quant à elle l'échelle des variations de la propriété de connectivité. Cette longueur est définie à partir de la fonction de corrélation qui correspond à la moyenne sur toutes les configurations de la fonction $g(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ égale à 1 si les sites i et j (respectivement en position \vec{r}_i et \vec{r}_j) appartiennent au même amas et à zéro dans le cas contraire : $G(\vec{r}_i - \vec{r}_j, x) = \langle g(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \rangle$. Cette fonction décroît en loi de puissance pour $r < \xi_p(x)$ et exponentiellement pour $r > \xi_p(x)$. La longueur de corrélation diverge lorsque l'on se rapproche du seuil de percolation par valeur inférieure (apparition de l'amas infini). Ceci signifie que pour $x = x_c$, toutes les échelles spatiales deviennent équivalentes et que les détails locaux de l'organisation du réseau ont une importance négligeable. $\xi_p(x)$ suit une loi d'échelle du type :

$$\xi_p(x) \propto |x - x_c|^{-\nu} \quad (\text{équation II.1})$$

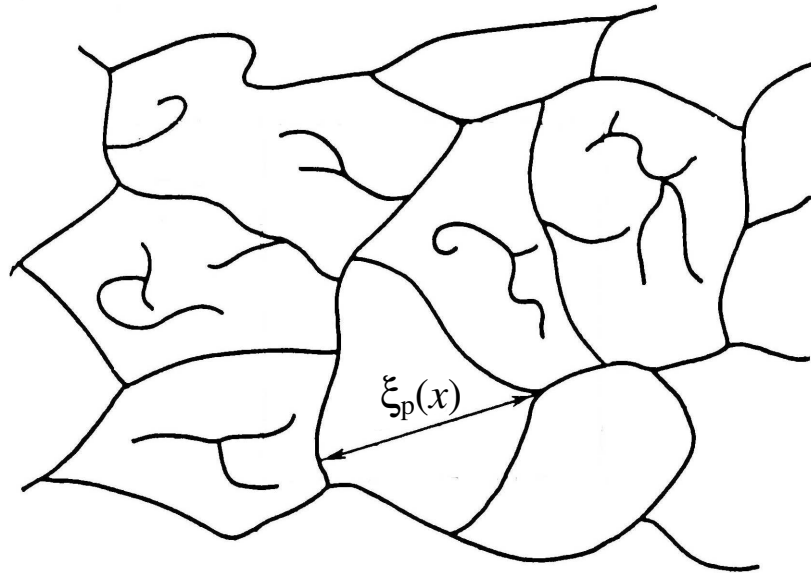


Figure II.2: Représentation schématique d'amas finis et d'une portion d'amas infini. Les lignes sont constituées d'une succession de liens du réseau périodique régulier sous-jacent et dont la résolution choisie ne fait pas apparaître les détails. $\xi_p(x)$ est la longueur de corrélation.

Pour $x > x_c$, la définition de ξ_p reste valable. On peut aussi voir ξ_p comme la taille typique des trous dans l'amas infini, là où se logent les amas finis. L'exposant ν est identique de part et d'autre du seuil. La Figure II.2 représente la situation $x > x_c$.

Les exposants critiques β et ν sont supposés dépendre uniquement de la dimension de l'espace. Cette hypothèse est l'hypothèse d'universalité; les exposants critiques sont indépendants de la géométrie du réseau contrairement au seuil de percolation x_c .

II.2 – Transport électronique et percolation

II.2.a – Problématique

Dans cette partie, nous allons montrer de quelle manière les propriétés de transport électriques peuvent être décrites dans le cadre de la théorie de percolation. Il existe toute une classe de matériau, (mélange isolant – conducteur, matériaux fortement désordonnés) dans lesquels, la conductivité suit une loi d'échelle. Les expériences modèles et les simulations numériques montrent que, près du seuil de percolation, la conductivité s'écrit :

$$\sigma = 0 \text{ pour } x < x_c$$

$\sigma \propto (x - x_c)^t$ pour $x > x_c$ où x est la probabilité qu'un lien du réseau soit conducteur ($(1-x)$ la probabilité qu'il soit isolant) et x_c sa valeur au seuil de percolation (Figure II.3).

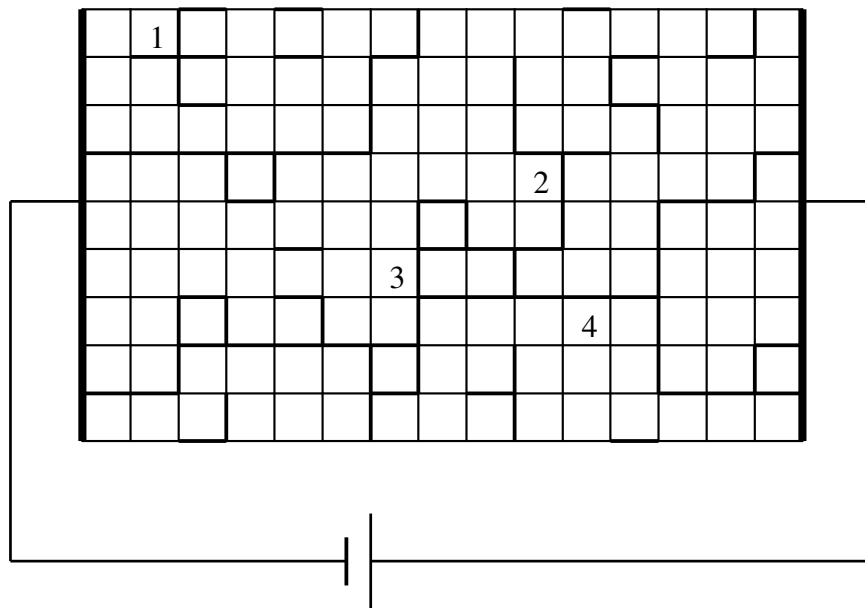


Figure II.3: Percolation électrique sur un réseau carré régulier. Les traits en gras correspondent aux liens conducteurs et les traits fin aux liens isolants.

La conductivité électrique est caractérisée par un exposant critique t . Les calculs numériques s'accordent sur les valeurs "universelles" de $t \approx 1.3$ en 2 D et de $t_{universal} \approx 2.0$ en 3D. Il est important de souligner que les analogies avec les grandeurs caractéristiques de la percolation sont limitées : l'exposant t ne peut pas être déduit directement de $P(x)$ (tous les liens appartenant à l'amas infini ne sont pas utiles à la conduction électrique) et la conductivité dépend de la structure topologique de l'amas infini. De plus, l'exposant critique t ne peut pas être considéré, d'un point de vue strict, comme un exposant universel (pas d'équivalent thermodynamique). Dans un grand nombre de cas, sa dépendance la plus significative est liée à la dimension, c'est pourquoi, souvent, par abus de langage, on parlera de valeur universelle de l'exposant t .

II.2.b – Modèles de percolation

De nombreux modèles ont été créés pour rendre compte du comportement de l'amas infini près du seuil de percolation. Dans cette partie, nous allons présenter brièvement deux de ces modèles qui revêtent une importance particulière dans nos systèmes, il s'agit du modèle de Skal-Shklovskii – De Gennes (SSDG) et une généralisation de celui-ci, le modèle « Nodes, Links, Blobs » (NLB).

Modèle Skal-Shklovskii – De Gennes (SSDG)

Skal et Shklovskii [4] en 1974 et De Gennes [5] en 1976 proposent, de manière indépendante, un modèle équivalent rendant compte de l'amas infini près du seuil de percolation. Pour $x > x_c$ et $|x - x_c| \ll 1$, les auteurs supposent que l'amas infini contient un squelette qui adopte la morphologie montrée dans la Figure II.4. Il est caractérisé par :

- Des chaînes ("links") qui sont formées par une succession de liens élémentaires du réseau.
- Des points d'intersections (ou nœuds) où plus de deux chaînes aboutissent : ce sont les "nodes".
- Deux nœuds ne sont reliés que par une seule chaîne.
- Le paramètre de maille et la longueur de corrélation sont par construction du même ordre de grandeur, celui de la distance géométrique entre deux nœuds.

Les auteurs font, de plus, l'hypothèse que le squelette porte les bras morts et qu'il n'existe pas de boucles sur les chaînes. Dans ce modèle, la tortuosité des chaînes est une caractéristique de la structure de l'amas infini. Ainsi la longueur curviligne ou la longueur chimique d'une chaîne \tilde{L} peut être beaucoup plus grande que ξ_p . \tilde{L} est le produit du nombre

moyen de liens élémentaires dans une chaîne par la longueur de chaque lien. La longueur curviligne diverge plus vite que ξ_p lorsqu'on s'approche du seuil de percolation :

$\tilde{L} \approx (x - x_c)^{-\zeta}$ avec $\zeta \geq \nu > 0$ (où ν est l'exposant critique pour la longueur de corrélation (équation II.1)). La conductivité s'écrit :

$\sigma = G \xi_p^{D-2}$ où D est la dimension de l'espace et G la conductance d'une chaîne :

$$G^{-1} = \tilde{L} \langle R \rangle_{\tilde{L}}$$

$\langle R \rangle_{\tilde{L}}$ est la résistance moyenne d'un lien sur une chaîne de longueur \tilde{L} . Classiquement, $\langle R \rangle_{\tilde{L}}$ est une constante (indépendante de \tilde{L}) donc avec les équations précédentes, on obtient :

$$\sigma \propto (x - x_c)^{\zeta + \nu(D-2)}$$

En 3D, $\nu=0.9$ et $\zeta \approx 1$, cette expression donne pour t la valeur de 1.9.

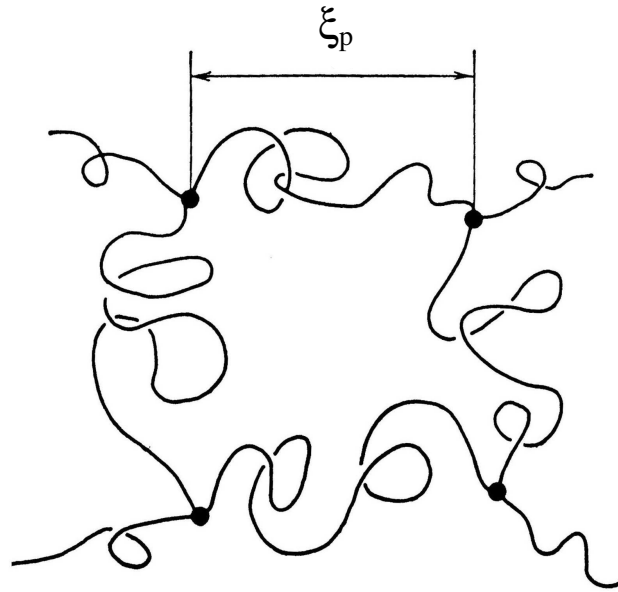


Figure II.4: Représentation schématique d'une portion de l'amas infini dans le modèle SSDG (les bras morts ne sont pas représentés)

Modèle "Nodes Links Blobs" (NLB)

Une extension du modèle SSDG a été proposé par Pike et Stanley [6] en 1981. Nous présentons ce modèle parce que les auteurs introduisent deux notions supplémentaires au modèle SSDG qui sont importantes dans le cas des mesures de bruit : ils prennent en considération l'existence de **sous amas** ("Blobs") à l'intérieur des chaînes et introduisent la

notion de **lien rouge** (Figure II.5). Un lien est rouge si en le coupant on coupe la chaîne. L'une des caractéristiques majeures du problème est donc le nombre moyen de liens rouges contenus dans une chaîne : L' . Considérer cette quantité revient, du point de vue des propriétés de transport, à donner une importance prépondérante aux liens rouges et à négliger toute limitation éventuelle due aux sous-amas. Le comportement critique de L' est :

$$L' \propto |x - x_c|^{-1}$$

La relation $\sigma \propto (x - x_c)^{1+\nu(D-2)}$, du modèle SSDG, n'est donc pas modifiée.

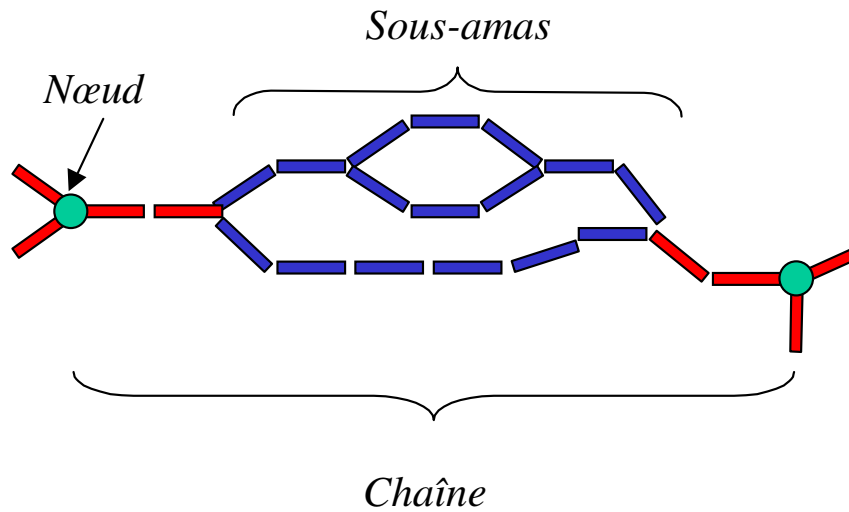


Figure II.5 : Représentation schématique d'une chaîne de l'amas infini dans le cadre du modèle NLB.

II.2.c – Exposants non universels

Nous avons vu que, bien que l'exposant t ne puisse être considéré comme un exposant universel, il est généralement qualifié comme tel dans la mesure où un grand nombre d'expériences et de simulations numériques s'accordent sur une valeur de t dont les principales variations sont fonction de la dimension de l'espace. La plupart des résultats indiquent que $1.7 \leq t \leq 2$ en 3 D [7].

Il existe, malgré tout, un certain nombre d'études (expérimentales et numériques) pour lesquelles l'exposant critique de conductivité t est significativement éloigné de sa valeur "universelle".

Etudes théoriques d'exposant non universel (percolation continue)

En 1979, Kogut et Straley [8] montrent de manière théorique qu'il est possible d'obtenir des exposants non universels en considérant un réseau inhomogène où les liens conducteurs peuvent avoir une conductance nulle ou tirée à partir d'une **distribution divergente**. La distribution choisie est $l(g)=(1-x)\delta(g)+xp(g)$ où x représente la fraction de liens ayant une conductance strictement non nulle, δ est la fonction de Dirac et $p(g)\propto g^{-\alpha}$ avec $0\leq\alpha<1$ ($\alpha<1$ est imposé par le fait que $p(g)$ doit être une fonction normalisable). Les auteurs montrent que, dans ce cadre, l'exposant t obtenu est l'exposant $t_{universel}$ additionné à un terme dépendant de α :

$$t=t_{universel}+\frac{\alpha}{1-\alpha}$$

Ce type de distribution a été utilisé par de nombreux auteurs dans le cadre de divers modèles de percolation [9]]. Dans le cadre du modèle SSDG, Straley [10] établit la dépendance de $t(\alpha)$:

$$t=t_{universel}+\frac{\alpha}{1-\alpha}=v(D-2)+\frac{1}{1-\alpha}$$

Systèmes présentant des distributions de conductances divergentes (ou "anormale")

Halperin *et al.* [11] calculent l'exposant critique t en se basant directement sur la morphologie du système. Ils décrivent une structure de type "emmental" ("Random Void" Figure II.6) dans laquelle les liens matériels permettant le passage du courant possèdent une largeur minimale δ distribuée selon une fonction $p(\delta)$ qui possède une limite finie p_0 pour $\delta \rightarrow 0^+$. En 3 D, la conductance du lien i varie comme : $g_i \propto \delta_i^{3/2}$. En se plaçant dans le cadre du modèle SSDG, ils estiment la conductance d'une longue chaîne de liens et montrent qu'elle est dominée par le lien de plus faible largeur. Plus la chaîne est longue et plus la probabilité d'y trouver un lien de faible largeur est grande. Cette propriété est à l'origine du comportement non-universel, on obtient :

$$t=t_{universel}+1/2$$

Balberg *et al.* [12] proposent un système de sphères conductrices identiques dispersées dans une matrice isolante. Ils calculent la probabilité de passage d'une charge d'une sphère à une autre en considérant que le transport électrique est uniquement assuré par effet tunnel. La distribution des distances r entre sphères suit une loi de Hertz simplifiée :

$$p(r) \propto \frac{1}{a} \exp(-r/a), \text{ avec } a \text{ distance moyenne entre sphères.}$$

Ils obtiennent $t = t_{\text{universel}} + \left(\frac{a}{\chi} - 1 \right)$ (équation II.2) où χ est la longueur typique de décroissance de la fonction d'onde des porteurs de charges.

En 98, Balberg [13] propose une extension du modèle emmental de Halperin *et al.*. Il considère une nouvelle fonction de distribution pour $p(g)$ et obtient des valeurs de t qui évoluent de t_{un} à l'infini (chapitre 3).

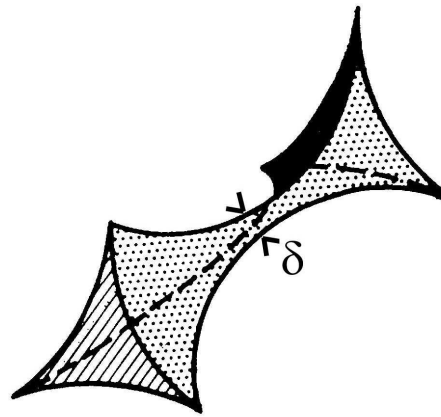


Figure II.6: Représentation d'une portion de lien tridimensionnel dans la morphologie emmental. Les surfaces latérales sont définies par évidement de 3 sphères dans le volume originel.

Description des sous amas, exposants non universels

Matcha [14], en se basant sur le modèle hiérarchique introduit par De Arcangelis *et al.* [15] calcule l'exposant de conductivité en prenant en compte la distribution du courant dans les sous amas (non pris en compte dans le modèle SSDG). L'exposant trouvé dépend alors des caractéristiques (a,b,c) des sous amas (Figure II.7) :

$$t_{\text{hiérarchique}} = \nu \left[(D-2) + \frac{\ln(c+a)}{\ln b} \right]$$

Ce modèle est le seul qui permet d'obtenir des valeurs d'exposants inférieures à la valeur universelle. La limite inférieure de t est 0.9 en 3D. Matcha montre que l'exposant t n'est sensible aux détails structuraux (sous amas) que dans le cas où la distribution de conductance est "ordinaire". Dans le cas d'une distribution divergente de liens, la correction due aux sous amas devient négligeable et l'expression de Straley est valable.

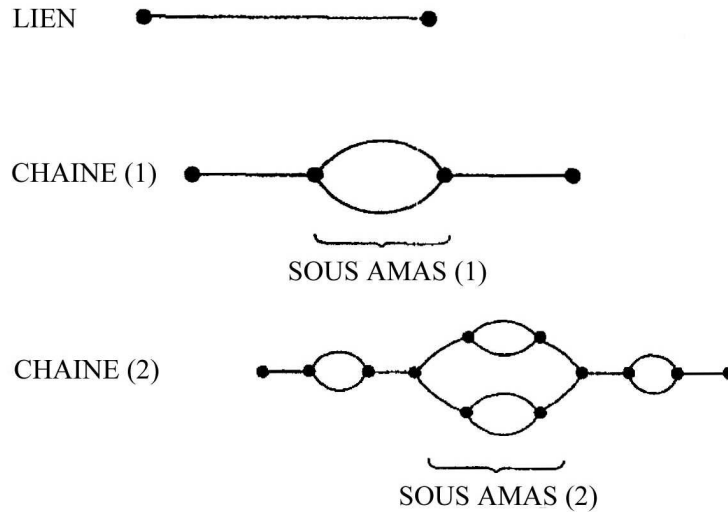


Figure II.7: Construction de sous-amas dans le modèle hiérarchique. Une chaîne de niveau N [CHAINE(N)] est b fois plus longue qu'une chaîne de niveau $N-1$ ($b \geq 2$). Un sous-amas de niveau N [SOUS AMAS(N)] est un réseau de chaînes de niveau $N-1$ connectées plusieurs fois de telle sorte que sa résistance soit a fois celle de la CHAINE($N-1$). Une CHAINE(N) est composée en proportion de c CHAINE($N-1$), connectées en série avec un SOUS AMAS(N) ($c \geq 1$). Les étapes présentées ci dessus correspondent à $a=1/2$, $b=3$ et $c=2$.

Exemples expérimentaux d'exposants non universels

Il existe, dans la littérature, plusieurs exemples expérimentaux de systèmes composites pour lesquels les exposants t de conductivité sont non universels.

On trouve des systèmes 3 D ayant une morphologie proche de celle décrite dans le modèle emmental. On peut, citer par exemple, Lee *et al.* [16] qui, dans un matériau présentant des inclusions sphériques non conductrices aléatoirement réparties dans un conducteur mesure un exposant t égal à 3.1 ± 0.3 . Heaney [17] trouve un exposant t proche de 3 dans un composite noir de carbone - polymère isolant, Rubin *et al.* [12] obtiennent un exposant de 6.4 dans le même type de mélange mais avec une morphologie du noir de carbone très proche de sphères conductrices.

Dans les composites à base de polymères conducteurs, on peut citer Reghu *et al.* [18] qui mesurent sur le système PANI(CSA)_{0.5}-PMMA une valeur de 1.33, Planès *et al.* [19] qui obtiennent $t=1.8 \pm 0.1$ pour le système PANI(CSA)_{0.5}-Acétate de Cellulose et $t=1.6$ pour le système PANI(CSA)_{0.5}-PMMA [20].

Cette collection de valeurs montre que t est dépendant du matériau et de ces constituants mais aussi du mode de préparation et de mise en forme.

II.3 – Composite PANI-PMMA et percolation

Dans cette partie, nous présentons les principaux résultats expérimentaux obtenus sur les composites PANI-PMMA et leurs interprétations en termes de loi de percolation. Ces résultats proviennent en grande partie des travaux effectués par J. Fraysse et J. Planès [21]

II.3.a – Seuil de percolation électrique, exposant critique t de conductivité

Les composites polymères conducteurs, qu'il s'agisse des systèmes PANI(CSA)_{0.5}-PMMA, PANI(CSA)_{0.5}-Acétate de Cellulose ou encore PANI(DEHEPSA)_{0.5}-PMMA dans l'acide dichloro acétique [20][21], présentent des seuils de percolation particulièrement faibles jusqu'à 0.05%. Ces très faibles valeurs peuvent être comprises à la lumière des travaux de Munson-McGee [22]. Dans cette publication, l'auteur considère une distribution tridimensionnelle de cylindres pouvant s'interpénétrer. Il détermine, alors, numériquement le seuil de percolation géométrique en fonction du rapport de forme (R_f = longueur/diamètre) et de l'orientation spatiale des cylindres. Les plus faibles seuils (<1%) sont trouvés pour une distribution aléatoire des cylindres et pour de grands facteurs de forme ($R_f \geq 300$). Dans le cas des composites PANI-PMMA, on ne peut pas isoler, facilement d'objet conducteur "élémentaire" de forme et de taille définies simplement. Les études en microscopie électronique montrent un réseau conducteur fibrillaire constitué d'une collection d'objets anisotropes connectés à leurs extrémités.

Expérimentalement, la conductivité de ces matériaux en fonction de la proximité au seuil est bien décrite par les lois de la percolation. Les exposants t mesurés à température ambiante sont distribués entre 1.3 et 3 suivant le système considéré et les méthodes utilisées pour la mise en forme [19][20][21].

La principale originalité de ces matériaux est la dépendance thermique de l'exposant de conductivité : alors que le seuil de percolation reste constant, l'exposant t augmente continûment lorsque la température décroît (Figure II.8, Figure II.9). Cette évolution est interprétée dans le cadre de la percolation continue (cf. §II.2.c) qui repose sur une distribution divergente de conductance locale.

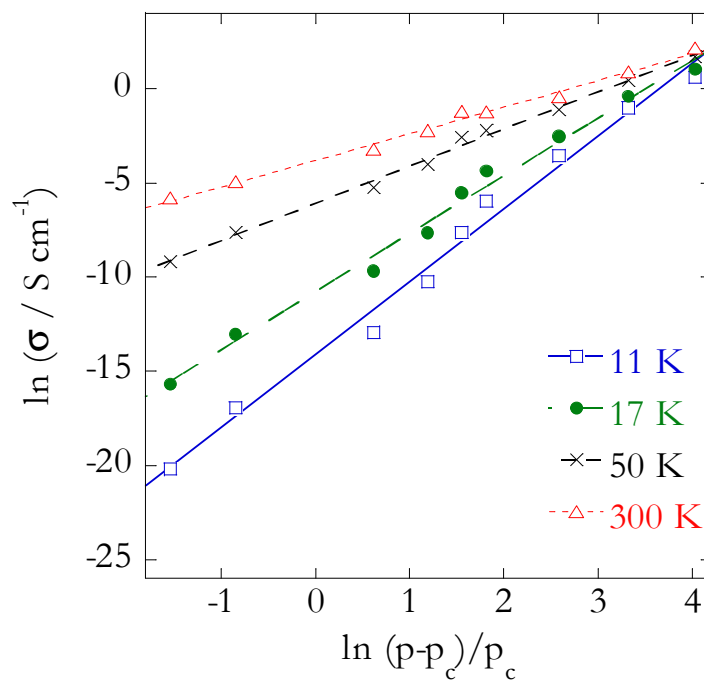


Figure II.8 : Représentation log-log de la conductivité en fonction de l'écart au seuil de percolation, pour différentes températures. La valeur de p_c est la même à toute température, mais la pente (l'exposant t) augmente quand la température diminue.

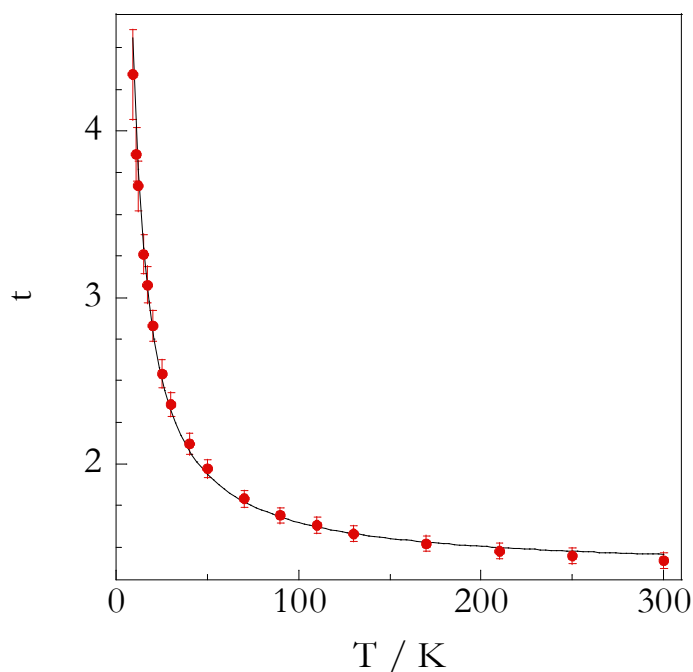


Figure II.9 : Dépendance de l'exposant t avec la température. La courbe en trait plein est en $1/T$.

L'origine de cette distribution est supposée provenir de la nature hétérogène de la phase conductrice [21] : la phase dispersée de PANI, de même que la PANI pure, est vue

comme un métal granulaire et la distribution de conductances locales est celle qui est associée aux taux de passage des porteurs de charges d'une région conductrice à une autre à travers une barrière isolante. Les barrières peuvent être constituées soit de chaînes désordonnées de PANI, soit de matrice PMMA. Bien que la géométrie des systèmes composites PANI-PMMA semble indépendante de la température (seuil de percolation constant), la probabilité de saut entre zones conductrices est, elle, fortement modifiée par la température, on a (cf. §I.2.b) :

$$\Gamma_{ij} \propto \exp\left(-\frac{2r_{ij}}{\chi} \frac{\Delta_{ij}}{k_B T}\right)$$

Cette expression montre que, quelle que soit la distribution des r_{ij} et Δ_{ij} , les taux de transition, proportionnels aux conductances locales, seront distribués de manière divergente et dépendant de la température. L'utilisation du modèle de percolation continue pour expliquer la variation de l'exposant t en fonction de la température provient donc de l'expression du taux de transition entre états, indépendamment du modèle dans lequel on se place (VRH ou modèle de grains cf. §I.2.b).

Dans le cadre du modèle VRH, par exemple, on peut parler d'une "distance de transport" dépendante de la température :

$$r_{opt.}(T) \propto T^{-\frac{1}{D+1}}$$

Qualitativement, la variation de l'exposant t peut alors être décrite en utilisant l'équation II.2 du modèle de Balberg :

$$t = t_{universal} + \left(\frac{a}{\chi} - 1\right) \text{ où } a \text{ représente la distance optimum de transport.}$$

A faible température, cette distance est importante et elle diminue lorsque la température augmente. Cette image permet d'expliquer l'augmentation de l'exposant t pour les faibles températures.

Il est important de souligner que ce type de modèle n'est pas adapté pour expliquer les valeurs inférieures à $t_{universal}$ mesurées sur les systèmes PANI-PMMA. De manière générale, les corrections sur l'exposant t apportées par la percolation continue sont positives, c'est à dire qu'elles donnent des valeurs supérieures à la valeur universelle. Le modèle hiérarchique, en faisant intervenir la structure des sous amas, est le seul qui permet d'expliquer des valeurs inférieures à $t_{universal}$.

Il a été montré, dans le cas des composites PANI-PMMA, que la conductivité en fonction de la concentration et de la température pouvait être écrite de la manière suivante [21] :

$$\sigma(p,T) = \sigma_{PANI}(T) \left(\frac{p-p_c}{c} \right)^{\alpha+\beta/T} \text{ où } c \text{ est une constante } (\approx 10) \text{ et } \sigma_{PANI}(T) = \sigma(100\%, T).$$

Cette description permet de séparer la conductivité des composites suivant deux contributions différentes :

- une contribution provenant des mécanismes microscopiques de la phase de PANI
- et une contribution due à la percolation

Les propriétés microscopiques de la PANI ne sont donc pas modifiées lors de la dilution (indépendance de σ_{PANI} vis à vis de p). Il est communément admis [23][24][25] que la conduction dans la PANI repose sur un modèle de désordre hétérogène. Les "brins" ou "fagots" responsables du transport dans la PANI ont une taille ("diamètre" de l'ordre de 10 nm) compatible avec les modèles de saut (hopping) [25][26]. Dans le composite, la PANI conserve cette structure et le diamètre des brins n'est pas modifié par la dilution dans le PMMA. Les études réalisées sur la microstructure de la phase PANI, dans le composite, montrent que les liens du réseau de percolation possèdent des dimensions de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Le caractère divergent de la distribution de conductance locale est donc une propriété intrinsèque de la phase conductrice qui est conservée dans le matériau composite. La distance inter grains caractéristique de la phase PANI "pure" est indépendante de la dilution et de la température. La variation de l'exposant t de conductivité en fonction de la température provient de la modification de la distribution de conductance locale par modification du taux de transition entre grains conducteurs.

II.3.b – Mesures mécaniques, "seuil de percolation mécanique"

Nous présentons, dans cette partie, des études thermomécaniques qui ont été réalisées sur les composites PANI-PMMA [28]. Ces études sont intéressantes dans la mesure où elles donnent des informations supplémentaires sur l'organisation structurale de la phase PANI et permettent de penser que l'on peut définir un seuil de percolation mécanique différent du seuil de percolation électrique.

Le principe de mesure est le suivant : une elongation sinusoïdale est imposée aux échantillons et, à partir de l'enregistrement de la contrainte, le module d'Young est calculé. Cette mesure est réalisée en fonction de la température (150-500K). Les comportements mécaniques très différents de deux polymères au-dessus de la température de transition

vitreuse du PMMA (380K) permettent d'estimer si la phase de PANI dispersée renforce mécaniquement le matériau.

On observe un changement brutal du comportement mécanique des mélanges au dessus d'une certaine concentration en PANI ($\approx 1\%$). Ce changement est interprété comme le signe de l'existence d'un réseau continu de PANI qui percole mécaniquement et renforce le matériau. Les auteurs modélisent ce comportement en utilisant la notion de seuil de percolation mécanique (p_m) tout en soulignant l'influence possible des incertitudes de mesure sur la détermination précise de la valeur du seuil (sensibilité de l'appareil de mesure, non prise en compte des interactions mécaniques entre PANI et PMMA, évolution du réseau au dessus de la température ambiante). Il semble tout de même probable que les seuils de percolation électrique et mécanique soient différents, le premier étant sensiblement inférieur au second. Dans l'exemple étudié, $p_c=0.06\%$ et $p_m=0.6\%$, dans ce cas, le transport électrique au voisinage du seuil (p_c) serait assuré par des liens de nature tunnel à travers la matrice PMMA.

Références

- [1] S. R. Broadbent, J. M. Hammersley : Percolation processes. I. Crystals and mazes, Proc. Cambridge. Phil. Soc., **53** (1957), 629
- [2] P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **63** (1941), 3083, 3091, 3096
P. J. Flory, *J. Phys. Chem.*, **46** (1942), 132
- [3] D. Stauffer, *Phys. Rep.*, **54** (1979), 1-74
- [4] A. S. Skal, B. I. Shklovskii, *Fiz. Tekh. Poluprov.*, **8** (1974), 1586 – English transl. : *Sov. Phys. – Semicond.*, **8** (1975), 1029
- [5] P. G. de Gennes, *J. Physique*, **37** (1976), L1
- [6] R. Pike, H. E. Stanley, *J. Phys. A*, **14** (1981), L 169
- [7] J. P. Straley, *Phys. Rev. B*, **15** (1977), 5733
D. Alder, L. P. Flora, S. D. Santuria, *Solid State Commun.*, **12** (1973), 9
X. H. Yin, K. Yoshino, H. Yamamoto, T. Watanuki, I. Isa, S. Nakawaga, M. Adachi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35** (1996), 4692
- [8] P. M. Kogut, J. P. Straley, *J. Phys. C : Solid State Phys.*, **12** (1979), 2151
- [9] A. Ben-Mizrahi, D. J. Bergman, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **14** (1981), 909
- [10] J. P. Straley, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **15** (1982), 2333
J. P. Straley, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **15** (1982), 2343
- [11] B. I. Halperin, S. Feng, P. N. Sen, *Phys. Rev. Lett.*, **54** (1985), 2391
- [12] Z. Rubin, S. A. Sunshine, M. B. Heaney, I. Bloom, I. Balberg, *Phys. Rev. B*, **59** (1999), 12 196
I. Balberg, *Phys. Rev. Lett.*, **59** (1987), 1305
- [13] I. Balberg, *Phys. Rev. B*, **57** (1998), 13351-13354.
- [14] J. Machta, R. A. Guyer, S. M. Moore, *Phys. Rev. B*, **33** (1986), 4818
- [15] L. de Arcangelis, S. Redner, A. Coniglio, *Phys. Rev. B*, **31** (1985), 4725
- [16] S.-I. Lee, Y. Song, T. W. Noh, X.-D. Chen, J. R. Gaines, *Phys. Rev. B*, **34** (1986), 6719
- [17] M. B. Heaney, *Phys. Rev. B*, **52** (1995), 12 477
- [18] M. Reghu, C. O. Yoon, C. Y. Yang, D. Moses, P. Smith, A. J. Heeger, Y. Cao, *Phys. Rev. B*, **50** (1994), 13931
- [19] J. Planès, A. Wolter, Y. Cheguettine, A. Pron, F. Genoud, and M. Nechtschein, *Phys. Rev. B*, **58** (1998), 7774.
- [20] J. Fraysse, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble (2000).

- [21] J. Fraysse and J. Planès, *phys. stat. sol. (b)*, **218** (2000), 273-277.
J. Planès, S. Bord, and J. Fraysse, *phys. stat. sol. (b)*, **230** (2002), 289-293.
- [22] S. H. Munson-McGee, *Phys. Rev. B*, **43** (1991), 3331
- [23] J. P. Travers, *et al.*, *Synth. Met.*, **101** (1999), 359-362.
- [24] D. Djurado, Y. F. Nicolau, P. Rannou, W. Luzny, E. J. Samuelsen, P. Terech, M. Bee,
and J. L. Sauvageol, *Synth. Met.*, **101** (1999), 764-767.
- [25] J. Y. Shimano and A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, **123** (2001), 251-262.
- [26] P. Sheng, B. Abeles, *Phys. Rev. Lett.*, **28** (1972), 34
- [27] L. Zuppiroli, M. N. Bussac, S. Paschen, O. Chauvet, L. Forro, *Phys. Rev. B*, **50** (1994),
5196
- [28] J. Fraysse, J. Planès, A. Dufresne, and A. Guermache, *Macromolecules*, **34** (2001), 8143-
8148.

Chapitre III – Notions fondamentales sur le bruit en 1/f

III.1 – Introduction sur les phénomènes aléatoires

Avant de définir de manière mathématique les différentes notions que l'on utilise pour traiter les signaux dits "aléatoires", nous allons tenter de donner des précisions sur les termes que l'on rencontre fréquemment dans le domaine des fluctuations ; c'est à dire, les notions de phénomènes aléatoires et de bruit. Ces définitions permettent de donner quelques éléments de réponse à la première question que l'on se pose quand on s'intéresse, pour la première fois, à de tels signaux : Pourquoi et comment tirer de l'information à partir d'un signal aléatoire?

III.1.a – Définitions

phénomènes aléatoires

Si l'on regarde la définition du mot "aléatoire" dans un dictionnaire de langue française, on s'aperçoit qu'il est défini à l'aide des adjectifs tels que incertain ou imprévisible. On dit aussi que le résultat d'un processus aléatoire est le fruit du hasard. L'exemple le plus simple d'un processus aléatoire est le jeu de dés. Chaque nouveau lancer a une issue aléatoire ; la prévision du résultat est impossible. Si l'on augmente le nombre d'événements (lancer d'un dé) et si le dé utilisé est bien équilibré, on pourra alors voir apparaître une certaine régularité statistique ; on parlera d'événements équiprobables. On peut se poser la question de savoir : pourquoi un lancer de dé est considéré comme un processus aléatoire? Les phénomènes physiques qui entrent en jeu dans le lancer d'un dé ne font appel qu'à des lois relativement simples de la mécanique classique mais le nombre de paramètres à prendre en compte (forme du dé, de la zone de réception, des conditions initiales du lancement, etc.) rend impossible la prévision du résultat. Le lancer de dé est un processus aléatoire parce que la description exacte des lois qui le régissent est impossible. L'étude des phénomènes aléatoires (ou signaux aléatoires) ne peut donc se faire qu'à partir de leurs propriétés statistiques qui, à partir d'un temps suffisamment long (ou d'un nombre de réalisations suffisamment grand), deviennent constantes. De tels phénomènes sont présents dans de nombreux domaines tels que l'économie, la météorologie, la biologie... Un phénomène cesse

d'être aléatoire dès lors que l'on maîtrise les lois qui le régissent; on parle alors de phénomène déterministe (y compris pour le chaos déterministe pour lequel ce sont les incertitudes, même infinitésimales, sur les conditions initiales qui créent « l'imprévisibilité » à long terme)

bruit

Le mot "bruit" possède de multiples significations suivant le milieu dans lequel il est utilisé.

Dans son acception la plus courante, il fait référence à "ce qui est perçu par l'ouïe" et qui "n'est pas senti comme son musical". La notion de bruit, dans le domaine musical, est, bien sûr, éminemment subjective. Ce qui est perçu comme étant un bruit par certains pourra être considéré, par d'autres, comme étant musical. Une définition plus "rigoureuse" pourrait être : "tout phénomène acoustique qui est dû à la superposition de vibrations non harmoniques".

Dans la communauté scientifique, le mot bruit possède aussi deux sens différents suivant le point de vue envisagé.

Dans la plupart des cas, il est utilisé pour désigner les **manifestations aléatoires qui perturbent le signal utile**. Dans le domaine des télécommunications, par exemple, le bruit est synonyme de parasite, il dégrade la transmission de l'information, on cherche alors à augmenter le rapport signal sur bruit.

Néanmoins, il arrive que **le bruit** soit considéré comme **le signal utile**. En effet, dans certains cas (c'est le cas de cette thèse), le signal "bruit" est le signal qui porte l'information. On parle alors de bruit pour désigner toutes **les fluctuations aléatoires d'un paramètre autour de sa valeur moyenne**. Dans notre cas, le mot "bruit" fait référence à la fluctuation de tension électrique enregistrée aux bornes d'un échantillon autour de sa valeur moyenne en fonction du temps.

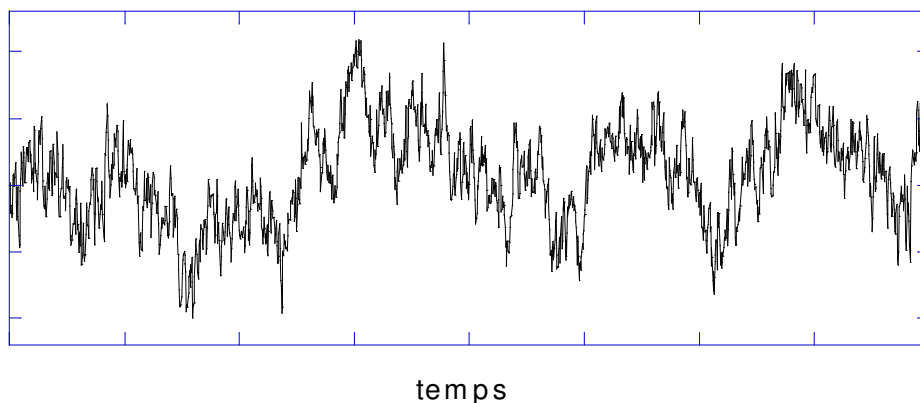


Figure III.1 : Un signal de fluctuation

III.1.b – Les outils mathématiques pour l'étude des phénomènes aléatoires

La connaissance des valeurs instantanées d'un signal aléatoire (tel que celui de la Figure III.1, par exemple) n'est pas adaptée pour le caractériser de manière quantitative. L'étude mathématique des fonctions aléatoires est l'objet de ce qui est appelé le traitement statistique des données, le traitement du signal (cas des signaux physiques) ou encore l'analyse spectrale. Nous allons dans cette partie, brièvement, présenter les principaux outils et concepts nécessaires à la description du bruit en 1/f.

Un signal aléatoire $x(t)$ est dit stationnaire si ses propriétés statistiques (moyenne et variance) restent invariantes dans tout changement d'origine du temps. Il est ergodique si, pour une propriété quelconque du signal, les moyennes d'ensemble et temporelle sont identiques. La probabilité, $P(x;dx)$, que la valeur du signal aléatoire $x(t)$ soit comprise entre x et $x+dx$ est égale à $p(x)dx$; ou $p(x)$ est la densité de probabilité. On parlera de bruit gaussien pour désigner un bruit dont la densité de probabilité $p(x)$ s'écrit :

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left[-\frac{(x-m)^2}{2\sigma^2}\right]$$

où m est la valeur moyenne et σ^2 la variance.

Une des principales propriétés des processus gaussiens est qu'ils sont entièrement définis à partir de leurs caractéristiques du premier et du second ordre, c'est-à-dire leur moyenne m et variance σ^2 . Le théorème central limite montre que si l'on ajoute plusieurs processus aléatoires quelconques, le résultat tend rapidement vers un processus gaussien lorsque le nombre de processus augmente. Nous utiliserons au chapitre III.2.b cette propriété des processus gaussiens.

La description des signaux aléatoires nécessite la connaissance de la fonction d'auto-corrélation du signal $x(t)$ définie par :

$$C_{xx}(t_1 - t_2) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T x(t+t_1) x(t+t_2) dt$$

Pour $t_1 - t_2 = 0$ la fonction d'autocorrélation est maximale, on a alors

$$C_{xx}(0) = \frac{1}{T} \int_0^T x^2(t) dt$$

qui est la variance ou la puissance moyenne de $x(t)$. Pour un signal aléatoire, la fonction d'autocorrélation tend vers zéro quand $t_1 - t_2$ tend vers l'infini, on parle alors de perte de corrélation ou encore de perte de "mémoire" pour signifier que la valeur $x(t_1)$ est indépendante de la valeur $x(t_2)$.

Dans le domaine fréquentiel, un signal aléatoire est décrit par sa densité spectrale de puissance $S_{xx}(f)$ où f est la fréquence du signal. Wiener a montré que la fonction d'auto corrélation et la densité spectrale de puissance sont transformées de Fourier l'une de l'autre :

$$TF(C_{xx}(\tau)) = S_{xx}(f) \text{ et } TF^{-1}(S_{xx}(f)) = (C_{xx}(\tau))$$

On mesure :

$$S_{xx}(f) = \int dt. e^{i2\pi f\tau} \langle x(0)x(\tau) \rangle$$

L'équivalence des puissances moyennes calculées dans l'espace temporel et l'espace fréquentiel donne :

$$C_{xx}(0) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T x^2(t) dt = \int_{-\infty}^{\infty} S_{xx}(f) df$$

La densité spectrale de puissance exprime la répartition de la puissance du signal entre les différentes fréquences. L'intégrale de cette densité sur l'étendue des fréquences est égale à la variance du signal. Dans le cas d'un signal stationnaire, ergodique, gaussien, la densité spectrale de puissance et la valeur moyenne caractérisent donc entièrement le signal.

La densité spectrale n'est pas accessible directement par la mesure; ce que l'on mesure c'est la puissance moyenne du signal dans une bande de fréquence Δf . La densité spectrale sera d'autant plus précise que Δf sera petit (i.e. que le temps de mesure sera long).

On parlera de bruit blanc pour désigner un signal dont la densité spectrale de puissance est constante sur toute l'étendue des fréquences. La fonction d'autocorrélation d'un tel bruit est une impulsion de Dirac à $\tau=0$. Le terme de bruit blanc a été choisi par analogie avec la lumière blanche qui contient toutes les fréquences du spectre visible.

L'unité de mesure de la densité spectrale de puissance dans le cas des fluctuations électriques est le V^2/Hz pour une fluctuation de tension $V(t)$ ou A^2/Hz pour une fluctuation de courant $I(t)$.

III.1.c – Les différents types de bruits électroniques

Historiquement, c'est dans le monde microscopique que l'on s'aperçut pour la première fois du "caractère fluctuant de la nature". Le botaniste Robert Brown donna le nom de "mouvement brownien" pour caractériser le mouvement aléatoire de petits corpuscules en suspension dans un liquide. Einstein puis Smoluchowski en donnèrent l'explication théorique en 1905 [1].

Quelque temps plus tard, il fut admis qu'il existe des limites infranchissables à la précision des mesures. Dans le domaine des mesures électriques, il fut identifié trois sources fondamentales de bruit que sont le bruit thermique, le bruit de grenaille et le bruit en 1/f (qui sera décrit dans le paragraphe III.2).

Le premier, qui fut prédit à partir des observations du mouvement brownien, est aussi appelé **bruit Johnson – Nyquist**. Il provient du mouvement aléatoire des porteurs de charges sous l'effet de la température. Sa puissance spectrale, S_V , est donnée par le théorème de fluctuation dissipation dans le cas d'une résistance R à l'équilibre thermodynamique et dans la limite des basses fréquences :

$$S_V = 4k_B T R$$

Le bruit thermique, ici exprimé en tension, est indépendant de la tension moyenne, proportionnel à la température et à la résistance. Il est présent dans tous les systèmes électriques résistifs. Ce bruit constitue donc la limite de détection minimale d'un signal.

Le **bruit de grenaille** ("shot noise"), théoriquement décrit par Schottky en 1918, est, quant à lui, associé au passage d'un courant dans un conducteur. Il est une manifestation du caractère discret des charges électriques (par exemple, le nombre de porteur arrivant à une électrode fluctue dans le temps, statistique poissonnienne). Sa densité spectrale, exprimée en courant et dans la limite des basses fréquences, est proportionnelle au courant moyen :

$$S_I = 2qI$$

C'est un bruit blanc, hors équilibre et qui s'annule à courant nul. Une de ses principales caractéristiques est d'être sensible aux corrélations entre porteurs de charge ce qui en fait un outil particulièrement intéressant pour l'étude des propriétés électroniques des systèmes mésoscopiques. Le bruit de grenaille tend vers zéro lorsque la taille du conducteur dépasse la longueur d'interaction électron phonon.

Il n'existe pas encore de mise en évidence expérimentale de bruit de grenaille dans les conducteurs organiques. On peut cependant calculer [2] le courant et ses fluctuations à travers une molécule de polyène (« oligo-acétylène ») : tous deux décroissent avec la longueur (i.e. le nombre d'unités monomères). D'autre part le bruit n'est plus Poissonnien ($S_I \propto \langle I \rangle$) lorsque la tension appliquée augmente ; le produit de la probabilité de transmission par la fonction de Fermi n'est plus très petit [3].

Il existe d'autres sources de bruits électriques fréquemment rencontrés dans les semi-conducteurs. Le plus connu est le **bruit de génération - recombinaison** d'une paire électron-trou. Ce bruit, qui est un bruit de résistance, est provoqué par la fluctuation du nombre de porteurs de charge dans la bande de conduction. La densité spectrale d'un tel bruit dépend de la fréquence, c'est une lorentzienne :

$$\frac{S_R}{R^2} = \frac{\overline{(\Delta N)^2}}{N^2} \frac{4\tau}{1+\omega^2\tau^2}$$

où τ est le temps de relaxation caractéristique des pièges et $f = \omega/2\pi$. Il existe un autre bruit qui possède le même type de densité spectrale que le bruit de génération – recombinaison. Ce bruit est appelé **bruit de télégraphe** ou encore **bruit pop-corn** pour décrire son tracé dans l'espace temporel qui est constitué de variation très rapide entre deux (ou plusieurs) valeurs discrètes. Ce bruit est présent dans les jonctions p-n, les dispositifs électroniques tels que les transistors, les jonctions tunnels ou encore dans les échantillons métalliques de petite taille. Il est associé à des micro-claquages dans des régions soumises à des champs électriques intenses. Ce type de claquage a été observé dans des matériaux désordonnés lorsque l'on se rapproche du seuil de percolation [4].

L'étude du bruit électrique connaît actuellement un essor très important dans le domaine scientifique. Certains auteurs parlent même de révolution pour décrire l'augmentation significative du nombre de publications scientifiques concernant des mesures de bruit [5]. Cette augmentation a abouti récemment à la création d'un journal spécifique [6] traitant des mesures de fluctuation dans les domaines aussi divers que les nanotechnologies, la biologie, la physique des matériaux ou encore la géophysique.

Dans le domaine des nanotechnologies, le bruit devient un enjeu économique important. Il s'impose comme étant la limite ultime à la miniaturisation des dispositifs électroniques. Le bruit thermique est pressenti comme étant la limite fondamentale qui, dans

les années à venir, mettra un terme à la loi de Moore qui décrit l'évolution de la miniaturisation des transistors [7].

Dans le même temps, le bruit reste un outil formidable pour l'étude des propriétés de conduction. La diminution de la taille des dispositifs électroniques pose le problème de la très forte augmentation des densités de courant donc de l'importance toujours plus grande des défauts et des problèmes de fiabilité qu'ils entraînent. La mesure des fluctuations étant une technique non destructive, elle s'impose comme étant un outil particulièrement intéressant pour l'étude des défauts et des phénomènes de dégradation dans ces dispositifs. Aujourd'hui, les mesures de bruit sont utilisées couramment aussi bien dans l'industrie pour la caractérisation des dispositifs que dans les laboratoires de recherche pour l'étude des propriétés de conduction dans les matériaux désordonnés, les semi-conducteurs, ou encore dans le domaine de la physique des supraconducteurs. Deux articles de revue sur ces sujets peuvent être trouvés en [8] et [9].

III.1.d – Bruit dans un circuit électronique

Dans cette partie, nous allons brièvement décrire les méthodes qui sont utilisées pour modéliser le bruit dans les circuits électroniques. Cette description ne se veut pas exhaustive mais a pour objectif d'introduire les principales notions nécessaires à la compréhension des méthodes utilisées pour réaliser une mesure de bruit. Une approche plus complète des modèles de bruit dans les composants électroniques peut être trouvée dans l'ouvrage référencé [10].

Schéma équivalent pour le bruit thermique :

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, le bruit thermique associé à un élément de résistance R , à la température T , est donné par :

$$S_V = 4k_B T R$$

où S_V est la densité spectrale de puissance de bruit exprimé en tension, l'unité étant le V^2/Hz . Le circuit équivalent de Thevenin d'une telle source de bruit est le suivant :

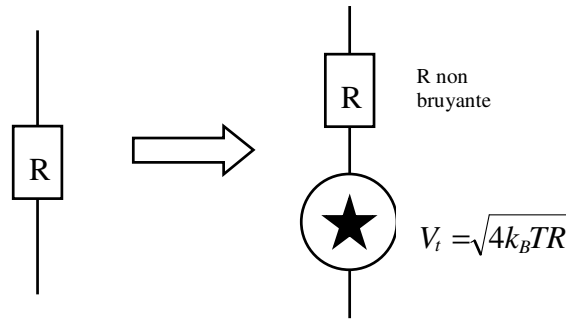


Figure III.2

où la résistance R bruyante est remplacée par une source de tension (délivrante une tension rms de $V_t = \sqrt{4k_B T R}$) et par une résistance de même valeur R non bruyante. Pour mesurer cette tension de bruit, il faut donc placer un voltmètre ayant une impédance infinie aux bornes du circuit de la Figure III.2.

La résistance R peut, aussi, être vue comme une source de courant de bruit. Le schéma équivalent est alors :

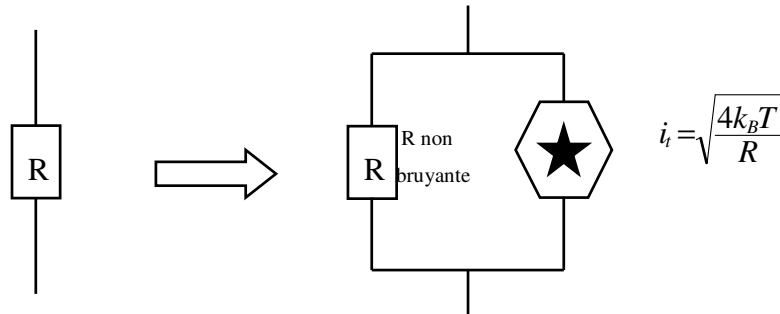


Figure III.3

Pour mesurer le courant de bruit délivré par la résistance R , il faut placer, en série avec le circuit de la Figure III.3, un ampèremètre possédant une impédance nulle. Expérimentalement, les voltmètres et les ampèremètres ne possèdent pas des impédances idéales et sont, généralement, eux mêmes sources de bruit. Le bruit mesuré sera donc toujours différent du bruit théorique. Les niveaux de tension mesurés étant très faibles, il est important d'estimer l'amplitude de bruit qui provient du circuit de mesure.

Addition de sources de bruit – Notion de corrélation :

Les deux représentations (Figure III.2, Figure III.3) sont utilisées pour modéliser et calculer le bruit dans les circuits électriques. Si l'on veut additionner deux sources de bruit, il est nécessaire de savoir si leurs fluctuations sont corrélées ou non. En effet, l'expression mathématique qui permet de calculer la puissance totale délivrée par deux sources alternatives de tension est : (avec V_T la tension totale, V_1 et V_2 les tensions aux bornes des deux sources)

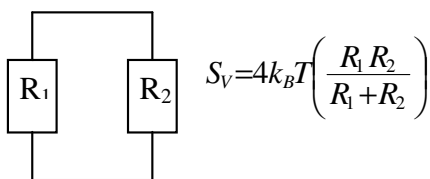
$$V_T^2 = V_1^2 + V_2^2 + 2C V_1 V_2$$

où C représente le coefficient de corrélation. Il est égal à zéro quand les deux sources de bruit sont non corrélées, à 1 quand les sources de bruit sont totalement corrélées (exemple : deux sinusoïdes de même fréquence et phase) et à -1 quand les sources sont en opposition de phase. Le coefficient C mesure l'interaction (ou l'échange d'énergie) qu'il y a entre les deux sources. Lorsque les tensions de bruit sont indépendantes et qu'il n'y a pas de relation entre les valeurs instantanées des tensions de chaque générateurs, on dit que les sources sont non corrélées. Généralement, dans un circuit électronique, l'hypothèse des sources de bruit non corrélées est vérifiée. La tension de bruit totale est donc :

$$V_T = \sqrt{V_1^2 + V_2^2}$$

Dans le cas du bruit thermique, on obtient pour des résistances :

- en parallèle



- en série

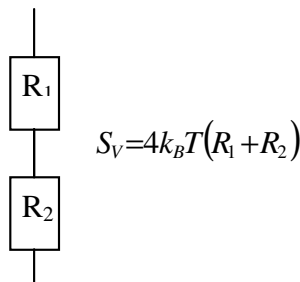


Figure III.4: Bruit thermique pour des résistances en parallèles et en série.

De manière générale, toutes les sources de bruit, quelle que soit leur nature (bruit thermique, bruit en 1/f...), peuvent être représentées par des sources de tension (ou de courant) alternatives avec leurs impédances internes. Le calcul du bruit total aux bornes d'un élément de circuit électrique se fait à l'aide du principe de superposition. Dans le cas où les sources de

bruit sont non corrélées, le bruit total s'écrit comme le résultat de la somme de chaque source de bruit prise individuellement en considérant que les autres sources de tension sont des courts-circuits et les sources de courant des circuits ouverts. On écrit, alors, pour le circuit de la Figure III.5, le bruit aux bornes de l'élément R_1 comme :

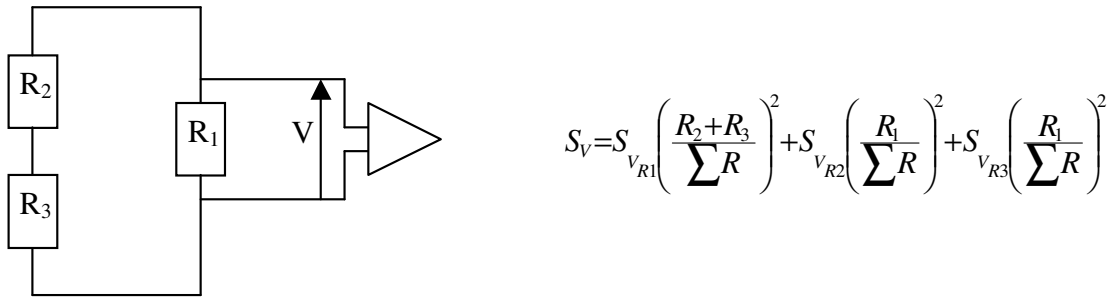


Figure III.5

où $S_{V_{R1}}$ ($S_{V_{R2}}$, $S_{V_{R3}}$) représente le bruit de l'élément R_1 (resp. R_2 , R_3) et $\sum R = R_1 + R_2 + R_3$.

III.2 – Généralités sur les fluctuations en 1/f

Cette partie est consacrée à la présentation des principales caractéristiques et propriétés du bruit en 1/f. Une description plus précise de ces propriétés peut être trouvée dans les articles et livres de références [11][12].

III.2.a – Universalité du bruit en 1/f

C'est en 1925 que J. B. Johnson mesura pour la première fois un bruit en 1/f. En étudiant les fluctuations de courant dans les tubes thermoïoniques, il observa, en plus du bruit de grenaille, une fluctuation dont la densité spectrale augmentait parallèlement avec la diminution de la fréquence. Il proposa alors le nom de "flicker noise" (bruit de scintillation) pour décrire ce bruit qui, plus tard, fut enregistré dans de nombreux autres systèmes.

Une des caractéristiques les plus surprenantes du bruit en 1/f est son universalité. On le rencontre dans des domaines aussi divers que l'économie, la musique, l'astronomie, la biologie, la chimie et, bien sûr, dans une multitude de phénomènes physiques. Les courants dans les fibres nerveuses, les battements cardiaques, le bruit sismique, les oscillations de l'axe terrestre, l'intensité du trafic sur l'Internet ou du trafic routier, l'écoulement du sable dans un sablier sont autant de phénomènes qui présentent des fluctuations en 1/f. Il n'existe pas,

actuellement, de théorie universelle permettant d'expliquer cet étonnant phénomène. De nombreux modèles ont été mis en place pour décrire l'origine de ces fluctuations mais ils sont toujours très spécialisés et spécifiques aux systèmes auxquels ils s'appliquent. Un site Internet [13] créé par W. Li présente une bibliographie récente concernant les nombreux systèmes dans lesquels des fluctuations en $1/f$ ont été mesurées.

Dans le domaine des fluctuations électriques, le bruit en $1/f$ est particulièrement fréquent, on le retrouve dans les composants électriques tels que les diodes, les transistors, mais aussi dans les matériaux désordonnés, les supraconducteurs, les semi-conducteurs [8][9][12].

III.2.b – Propriétés du bruit en $1/f$

Malgré les nombreux mystères et paradoxes qui entourent toujours l'origine et l'existence du bruit en $1/f$, la communauté scientifique semble s'accorder sur certaines de ses propriétés. Nous allons, dans cette partie, décrire les principales propriétés qui caractérisent le bruit en $1/f$ dans les systèmes électriques.

Dépendance fréquentielle et propriétés statistiques

La principale caractéristique du bruit en $1/f$ est que sa densité spectrale $S(f)$ augmente lorsque la fréquence diminue. On parle de bruit rose pour décrire le bruit en $1/f$ (si on mélange plusieurs fréquences du spectre visible avec une distribution en $1/f$, on obtient une lumière rose) mais aussi de bruit basse fréquence dans un cas plus général. En effet, les densités spectrales de ce que l'on appelle fluctuations basses fréquences sont relativement variables : elles sont de la forme $1/f^\alpha$ avec α variant de 0.8 à 1.4. On devrait donc réserver le terme de bruit en $1/f$ pour décrire les fluctuations dont la densité spectrale est de la forme $1/f^\alpha$ avec α égal à 1.

Nous avons vu, dans la partie (méthodes mathématiques) que l'intégrale de la densité spectrale, calculée sur l'étendue des fréquences, était égale à la variance du signal. Dans le cas du bruit en $1/f$ cette intégrale diverge, la puissance totale apparaît donc comme étant infinie. Cette divergence (qui peut être considérée comme le principal paradoxe du bruit en $1/f$) n'est bien évidemment jamais observée dans la mesure où l'ensemble des signaux enregistrés possède une bande passante limitée. L'intégrale se calcule donc entre les fréquences minimum f_1 et maximum f_2 du signal :

$$\int_{f_1}^{f_2} S_x(f) df \propto \int_{f_1}^{f_2} \frac{df}{f} = \ln \frac{f_2}{f_1}$$

Cette équation montre que la puissance totale par décade reste constante. En utilisant cette propriété, Flinn [14] montre, de manière un peu ironique, que le paradoxe soulevé par la divergence du bruit en $1/f$ n'a pas lieu d'être dans la mesure où, la densité spectrale calculée entre la plus petite fréquence possible (inverse du temps de vie de l'univers – 10^{-17} Hz) et la plus grande possible (inverse du temps de Planck – 10^{43} Hz) n'est que 59 fois plus grande que celle calculée entre 1Hz et 10Hz!

Les mesures de bruit donnent couramment des densités spectrales du type $1/f$ qui s'étendent sur plusieurs décades de fréquence. Aucun "aplatissement" de cette densité n'a été observé vers les très basses fréquences. Des mesures ont été effectuées [15] jusqu'à $10^{-6,3}$ Hz ce qui correspond à des temps de mesure de plusieurs mois. Il n'y a pas, non plus, de limite clairement déterminée de la densité spectrale du côté des hautes fréquences. La fréquence maximum d'observation du bruit en $1/f$ correspond (expérimentalement) à la fréquence pour laquelle le bruit thermique devient plus important que le bruit en $1/f$.

Dans la plupart des cas, le bruit en $1/f$ est considéré comme étant stationnaire avec une densité de probabilité gaussienne [12]. Certaines répartitions non gaussiennes ont été enregistrées mais il s'agit à chaque fois de bruit dont le tracé temporel montre de fortes variations très rapides entre plusieurs valeurs discrètes (bruit pop-corn). Le bruit en $1/f$ est donc, généralement, totalement décrit (III.1.b) lorsque l'on connaît sa valeur moyenne et sa densité spectrale (premier et second moment de la distribution).

Le bruit en $1/f$ est un bruit de résistance

La dépendance de la densité spectrale avec la tension (ou le courant appliqué) est un paramètre particulièrement important pour les mesures de bruit en $1/f$ dans les matériaux conducteurs. Dans un matériau homogène ayant une résistance qui suit la loi de Ohm, si le bruit provient des fluctuations de la résistance, on s'attend à ce que la densité spectrale de bruit $S_V(f)$ (ou $S_I(f)$) soit proportionnelle au carré de la tension (ou courant) appliquée. On a :

$$\delta V(t) = I \cdot \delta R(t) \text{ et donc } \frac{S_V}{V^2} = \frac{S_I}{I^2} = \frac{S_R}{R^2}$$

Dans ce cas, le courant (ou la tension) que l'on applique à l'échantillon ne sert qu'à "révéler" les fluctuations de la résistance (de la même manière que le courant "révèle" la

résistance dans la loi d'Ohm). Le courant agit alors comme une sonde et il n'est pas à l'origine des fluctuations.

Cette propriété du bruit en 1/f a été testée par Voss [16]. L'idée est la suivante : si les fluctuations enregistrées aux bornes d'un échantillon proviennent des fluctuations de sa résistance $\delta R(t)$, le bruit thermique $S_{th}=4k_BTR$ doit lui aussi fluctuer. On peut donc, sans faire passer de courant dans l'échantillon, mesurer les fluctuations de la résistance à travers les fluctuations du bruit thermique. On mesure le bruit du bruit thermique. Cette expérience a permis de montrer que le bruit en 1/f provient des fluctuations de la résistance et qu'il n'était pas le résultat d'instabilités provoquées par le passage du courant dans l'échantillon.

Dans les matériaux fortement désordonnés, les choses ne sont malheureusement pas toujours aussi simples. Un comportement ohmique de la résistance ne signifie pas forcément que la densité spectrale augmente avec le carré de la tension. En effet, on sait que dans ces matériaux, les densités de courant et les champs électriques associés sont fortement inhomogènes. La mesure des fluctuations étant beaucoup plus sensible aux inhomogénéités que la mesure des valeurs moyennes (cf. chapitre III.4), un comportement ohmique de la résistance n'entraîne donc pas toujours un comportement quadratique de la densité spectrale avec la tension. Bruschi [17] trouve pour des matériaux conducteurs organiques une dépendance de la densité spectrale du type $S_v \propto V^\beta$ avec $\beta=1.38$ alors que la résistance présente un comportement ohmique. Plus récemment, Chitame *et al.* [18] mesurent sur des systèmes composites une dépendance avec la tension qui est fonction de la proximité au seuil de percolation : loin du seuil la densité spectrale évolue avec le carré de la tension, proche du seuil la densité évolue linéairement avec la tension.

Cette "exception" des matériaux désordonnés ne remet pas en cause une des plus importantes propriétés du bruit en 1/f : **le bruit en 1/f est un bruit de résistance**. Cette propriété est peut être la seule qui fasse l'unanimité dans la communauté scientifique. Elle permet ainsi de donner un cinquième nom au bruit en 1/f en plus de bruit de scintillement, bruit rose, bruit basse fréquence (de la forme $1/f^\alpha$), on parlera aussi de bruit de résistance.

Longueur de corrélation des fluctuations

Nous avons, dans le chapitre III.1.b, défini la fonction d'auto corrélation temporelle des signaux aléatoires. La décroissance de cette fonction est une image du temps nécessaire pour que la valeur $x(t_2)$ soit considérée comme indépendante de la valeur $x(t_1)$; on parle alors

de phénomène de "perte de mémoire". On peut, de la même manière, définir la fonction de corrélation spatiale des fluctuations :

$$C_{xx}(t_1 - t_2; r_1 - r_2) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \int_V x(t+t_1; r+r_1) x(t+t_2; r+r_2) dt dV$$

où $x(t+t_1; r+r_1)$ (respectivement $x(t+t_2; r+r_2)$) correspond à la fluctuation de la variable x enregistrée au temps $t+t_1$ au point $r+r_1$ (respectivement $x(t+t_2; r+r_2)$).

Cette fonction qui décroît quand $|t_1 - t_2|$ tend vers l'infini, décroît aussi quand la distance $|r_1 - r_2|$ augmente. Si cette décroissance est exponentielle, on définit une longueur ξ_F , appelée longueur de corrélation des fluctuations, pour laquelle la fonction est diminuée d'un facteur e . Dans un matériau, cette longueur correspond à la taille moyenne des domaines pour lesquels les fluctuations peuvent être considérées comme indépendantes (pas d'échange d'énergie). Un échantillon de taille $L \gg \xi_F$, peut être "divisé" en sources "élémentaires" de bruit de taille ξ_F . On dit de ces sources qu'elles sont non corrélées (cf. III.1.d). Lorsque leur nombre augmente (augmentation de la taille de l'échantillon), leurs contributions au bruit total ont tendance à s'annuler les unes avec les autres; on parle alors de système auto-moyennant. Cette propriété entraîne que le bruit total relatif S_R/R^2 diminue lorsque l'on augmente la taille du matériau. On obtient alors :

$$\frac{S_R}{R^2} \propto \frac{1}{\text{volume}}.$$

Cette relation se vérifie dans le cas des matériaux homogènes dont la taille $L \gg \xi_F$.

Bien que la longueur de corrélation des fluctuations soit dépendante du matériau (mécanismes de relaxation), il est communément admis [12] qu'elle est de l'ordre de quelques micromètres à plusieurs centaines de micromètres.

III.2.c – Relation de Hooge

En 1969 [19], F. N. Hooge proposa une relation phénoménologique (obtenue à partir de la collection d'un grand nombre de résultats expérimentaux sur des semi-conducteurs et des métaux) pour caractériser le bruit en $1/f$:

$$S_V(f) = \gamma_H \frac{V_{DC}^2}{N_c f^\alpha} \quad (\text{III-1})$$

où V_{DC} est la tension aux bornes de l'échantillon, N_c est le nombre de porteurs de charge dans le matériau et $\gamma_H (=2.10^{-3})$ une constante qui est maintenant couramment appelée constante (ou paramètre) de Hooge. Aujourd'hui, γ_H n'est plus considérée comme étant une constante mais plutôt comme un paramètre dépendant de la pureté et du nombre de défauts présent dans le matériau [12].

Le bruit en 1/f étant un bruit de résistance, on peut réécrire la relation de Hooge sous la forme:

$$\frac{S_R(f)}{R^2} = \frac{S_V(f)}{V^2} = \frac{\gamma_H}{N_c f^\alpha}$$

ou encore pour une fréquence f fixe :

$$\frac{S_V}{V^2} \propto \frac{\gamma_H}{N_c}$$

Si on remplace dans l'équation (III-1), N_c par $N_c = n_c \cdot vol$ où n_c est la densité volumique de porteurs de charge et vol le volume de l'échantillon, on obtient :

$$\frac{S_V}{V^2} \propto \frac{\gamma_H}{n_c \cdot volume}$$

On retrouve la proportionnalité inverse de l'amplitude de bruit relative avec le volume de l'échantillon (cf. § précédent). Dans des matériaux homogènes, si l'on peut évaluer la densité de porteurs de charge et estimer l'erreur qu'introduit la dépendance fréquentielle (paramètre α [20]) le paramètre de Hooge γ_H permet de comparer les niveaux de bruit entre plusieurs échantillons indépendamment de leurs volumes et des conditions de mesure (courant appliqué, forme de l'échantillon). Dans les matériaux inhomogènes et les matériaux relevant de la percolation, le paramètre de Hooge est plus difficile à évaluer dans la mesure où le volume "utile" à la conduction électrique est différent du volume total de l'échantillon. Dans ces matériaux, le paramètre de Hooge est très souvent surévalué [20].

III.3 – Origine du bruit en 1/f

De nombreux modèles, très spécialisés, ont été proposés pour donner un cadre théorique aux fluctuations enregistrées dans les métaux et les semi conducteurs.

III.3.a – Processus donnant naissance à une densité spectrale en 1/f

Superposition de Lorentziennes

Avant de s'intéresser aux principes physiques qui sont à l'origine du bruit en 1/f, on peut, de manière mathématique, décrire les processus qui peuvent donner naissance à une densité spectrale de puissance en 1/f. En 1935, Surdin [21] montre que l'on peut obtenir une telle densité en sommant plusieurs spectres Lorentziens de la forme :

$$S_x(f) = \overline{x^2} \frac{4\tau}{1+\omega^2\tau^2}$$

où τ représente le temps de relaxation caractéristique du signal $x(t)$.

La fonction de corrélation qui correspond à cette densité spectrale est :

$$C_{xx}(t) = \overline{x^2} e^{-t/\tau}$$

Si on fait la somme de plusieurs spectres Lorentziens avec une distribution de temps de relaxation τ compris entre τ_1 et τ_2 :

$$g(\tau) = \frac{1}{\ln(\tau_2/\tau_1)} \frac{1}{\tau}$$

on obtient un spectre de la forme

$$S(f) = \frac{\overline{x^2}}{\ln(\tau_2/\tau_1)} \frac{1}{f}.$$

Les temps τ_1 et τ_2 sont définis à l'aide des fréquences minimum $f_{\min} = 1/2\pi\tau_2$ et maximum $f_{\max} = 1/2\pi\tau_1$ entre lesquelles la densité spectrale de puissance est de la forme 1/f. Pour réaliser une telle sommation des spectres Lorentzien, il faut que les processus élémentaires soient isolés les uns des autres [22]. On voit donc, que le bruit en 1/f peut être vu comme le résultat de la superposition d'événements indépendants possédant une distribution de temps de relaxation de la forme $g(\tau) \propto \frac{1}{\tau}$.

Modèles théoriques pour le bruit en 1/f

Il s'agit de construire et modéliser un système dynamique soumis à des perturbations aléatoires qui présentent les conditions nécessaires et suffisantes pour engendrer un spectre de fluctuations en 1/f sur une gamme de fréquences significative.

Partant d'une collection de systèmes relaxants identiques en interaction, soumis à un bruit blanc, Milotti [23] montre que l'opérateur linéaire décrivant la dynamique du système couplé possède un spectre de valeurs propres dont la densité conduit à un spectre des fluctuations en 1/f.

Les modèles Dutta Horn [11] et TLTS [24] reposent sur des distributions d'énergie d'activation qui permettent d'obtenir la distribution de temps caractéristique ad hoc ($g(\tau)$). On peut donner également un processus simple dans le domaine temporel [25] : le signal est constitué de pulses de Dirac dont les intervalles aléatoires successifs τ_k sont corrélés

$$\tau_k - \tau = (\tau_{k-1} - \tau)(1 - \gamma) + \sigma \varepsilon_k$$

où τ est « le » temps de relaxation, σ la largeur de la distribution des intervalles, ε_k une variable aléatoire uniformément distribuée entre -1 et 1. La « corrélation » est pilotée par le paramètre γ : $\gamma=1$ correspond à la marche aléatoire pure, et le spectre de fluctuation est en $1/f^2$. Pour $\gamma < 1$, le spectre possède une dépendance en $1/f$ et son amplitude dépend naturellement de γ . Le mécanisme revient à borner l'excursion des τ_k , de sorte que la « variance » de cette variable n'est plus une constante [26].

On peut citer bien sûr de nombreux autres modèles : le modèle de fluctuation de la température [16], le modèle de diffusion dans un réseau fractal [27], le modèle de fluctuation de la conductance [28], etc... Il n'en existe pas qui, aujourd'hui, fasse l'unanimité dans la communauté scientifique [20].

Cette conception était déjà présente en 1957 dans le modèle de McWhorter [29] qui fait le lien avec une situation expérimentale précise : la fluctuation du nombre de porteurs de charge à la surface d'un semi-conducteur. Dans ce modèle, les porteurs de charges sont susceptibles d'être piégés dans la couche d'oxyde qui recouvre le semi-conducteur. Le piégeage d'un porteur de charge s'effectue par effet tunnel sur une distance x avec un temps caractéristique $\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right)$. Ce phénomène aboutit à une distribution de temps caractéristiques de la forme $g(\tau)$.

Hopping et bruit en 1/f

Le hopping est une des composantes, souvent majoritaire, du transport dans les polymères conducteurs; sa nature est favorable à l'apparition du bruit en 1/f :

Shklovskii en a récemment généralisé l'analyse [30] en (re)considérant les différentes variantes : sauts à portée fixe (NNH) ou variable (VRH) avec ou sans interactions coulombiennes. Dans tous les cas, c'est l'aspect localisé des sites de sauts qui est à l'origine du bruit en 1/f. Certains sites isolés (dans l'espace et énergétiquement) servent de piège qui possèdent des temps de relaxation longs tels que (chapitre I) :

$$\tau^{-1} < v_0 \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)$$

Shklovskii calcule la probabilité de tels pièges (en fonction de la température). Ceux-ci font fluctuer le nombre de porteurs "efficaces" et il est montré que le courant total fluctue proportionnellement. Ceci peut sembler intuitif mais ne l'est pas véritablement en présence d'interactions coulombiennes (modèle Efros-Shklovskii, chapitre I) parce que l'écrantage des porteurs piégés "localise" les fluctuations de courant.

En intégrant sur tous les pièges, on retrouve la formule de Hooge (III-1) où le coefficient de Hooge dépend bien sûr de la température mais aussi faiblement de la fréquence. Pour le modèle Efros Shklovskii, on obtient :

$$\gamma_H(f,T) = \exp\left(-B\left(\frac{T_0}{T}\right)^3 \left(\ln\left(\frac{v_0}{f}\right)\right)^6\right)$$

La variation thermique est beaucoup plus faible dans le modèle de sauts à portées fixe (non exponentielle).

Shklovskii fait remarquer que le mécanisme diffère peu de celui décrit par McWhorter dans les MOSFET, à ceci près que, dans ce dernier cas, les pièges sont bien localisés (dans l'isolant) mais les porteurs sont libres (gaz 2D).

Kozub [31] propose un modèle dans lequel des "fluctuateurs" (qui sont des porteurs qui sautent d'une impureté à une autre) produisent des fluctuations d'énergie des sites du système percolant. Dans ce modèle, les fluctuations sont des fluctuations de mobilité (probabilité de saut) et non plus des fluctuations du nombre de porteurs.

III.3.b – Bruit en 1/f dans les matériaux

Bruit en 1/f dans les métaux et semi-conducteurs

Nous avons vu dans le chapitre précédent que le bruit en 1/f était un bruit de résistance. Dans les métaux, le bruit en 1/f est associé à la présence de défauts ou plus exactement aux mouvements de ces défauts dans le matériau [9][12]. En effet, si la présence de défauts dans les métaux influe sur la valeur de la résistance, leurs mouvements provoquent une fluctuation de la résistance. On parle de diffusion incohérente des électrons sur les défauts mobiles. Dans certains matériaux [12], c'est le nombre de ces défauts qui évolue au cours du temps provoquant une fluctuation de la résistance. Plusieurs expériences ont montré l'influence sur le niveau de bruit des dislocations ou des déformations (température, pression) que l'on peut appliquer aux matériaux. Dans les métaux polycristallins, la source prépondérante de bruit est attribuée aux joints de grains; certains auteurs ont montré l'influence de la taille des grains sur le niveau de bruit enregistré [32].

Dans les semi-conducteurs, le niveau de bruit dépend, aussi, très fortement de la présence ou non de défauts et donc des méthodes de synthèse des échantillons. Le paramètre de Hooge γ_H , mesuré sur différents semi conducteurs, varie de 10^{-7} à 10^{-2} [19] en fonction de la pureté et de la qualité du matériau. L'origine du bruit dans les semi conducteurs est, encore aujourd'hui, un sujet de discussion très animé au sein de la communauté scientifique. Est-ce un effet de surface ou un effet de volume? Est-ce une fluctuation de la mobilité ou une fluctuation du nombre de porteurs qui est à l'origine de la fluctuation de la résistance? Des arguments en faveur de ces différentes hypothèses ont été avancés et de nombreuses mises en évidence expérimentales ont été réalisées qui montrent que l'ensemble des ces hypothèses sont applicables en fonction du matériau étudié [9][12][33].

Polymères conducteurs et bruit en 1/f

La caractérisation du transport électronique dans les polymères conducteurs et leurs dérivés par une mesure de fluctuation de résistance n'a pas donné lieu à de nombreuses publications.

Parmi les premiers systèmes étudiés, on trouve le polypyrrole (PPy) dopé électrochimiquement [17] qui présente un spectre de fluctuation en 1/f (la gamme de fréquence de [17] est 0.03-6.25 Hz) avec un niveau plutôt faible ($\leq 10^{-14}$ V²/Hz à 1 Hz et sous une polarisation moyenne de 1V). De plus la relation quadratique $S_V \propto V^2$ n'est vérifiée qu'au

delà d'une certaine polarisation (typiquement 1V). En deçà, la dépendance est sub-quadratique.

La comparaison du polypyrrole et d'un polyalkoxythiophène (PTh) polymérisé en phase vapeur [34] montre une forte similitude de comportement, y compris dans la valeur absolue des niveaux de bruit. L'écart à la loi de Hooge est cependant plus faible dans le cas du PTh. En utilisant la valeur de la densité de porteurs tirées des mesures de conductivité, la « constante » de Hooge prend la valeur 0.3 (resp. 0.6) pour le PTh (resp. PPy).

Des niveaux de bruit nettement plus élevés ($\times 10^3$) sont observés dans un mélange PPy/résine photosensible sous forme de couche mince (1 μ m) [35]. La dépendance en $1/f$ est bien vérifiée dans la gamme 0.03–200 Hz, mais là encore S_V / V^2 décroît avec V .

La quadraticité est observée pour un polydiacétylène PDA dopé à l'iode [36]. Il s'agit d'un matériau polycristallin épais (100–200 μ m) peu conducteur (10^{-3} S cm $^{-1}$), pour lequel on mesure le bruit en courant. Suivant le même principe que dans la Ref. [34], les auteurs déduisent $a_H \approx 20$.

Les systèmes conjugués non dopés sont largement utilisés depuis quelques années comme couche active dans des dispositifs de type diode ou transistor.

Les matériaux les plus efficaces pour les transistors en film mince (TFT) sont ceux qui possèdent une forte mobilité. C'est le cas du pentacène. Pour un même matériau actif, le design du dispositif influence les propriétés [37]. Selon que la couche de pentacène est déposée avant (TC) ou après (BC) les électrodes (source et drain), les courbes courant–tension (I_D – V_{SD}) sont linéaires ou supralinéaires. La caractérisation du bruit en courant fait apparaître également une distinction : $S_I \propto I^2$ et $a_H \approx 0.05$ pour TC, $S_I \propto I^{1.3}$ et $a_H \approx 5$ –20 pour BC. En étudiant la variation de S_I en fonction de la tension de grille, les auteurs estiment que la source de bruit est également répartie entre le canal lui-même et les contacts avec les électrodes.

Des conclusions semblables sont données dans la Réf. [38], dans laquelle est étudié de plus un TFT (BC) dont la couche active est un polymère conjugué : le poly-thienylène vinylène (PTV). Les différences quantitatives avec le pentacène sont importantes : $a_H \approx 0.01$ pour PTV, au lieu de $a_H \approx 100$ pour le pentacène. D'après la dépendance de S_I avec la taille du canal en PTV, il semble que le bruit de contact soit dans ce cas négligeable. Enfin, la densité de porteur N étant contrôlée par la tension de grille V_G , l'observation de $S_I \propto 1/V_G$ est une confirmation de la loi de Hooge $S_I \propto 1/N$. Comme pour les dispositifs à base de semi-conducteurs inorganiques, l'analyse du bruit en $1/f$ s'avère un élément de diagnostic très sensible [38][39].

III.4 – Bruit en 1/f et théorie de la percolation

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'évolution de la densité spectrale de bruit, mesurée aux bornes d'un réseau de percolation, en fonction de la proximité au seuil. Dans un premier temps, nous allons décrire les principes théoriques relatifs au bruit dans ce type de système, puis nous présenterons les différents modèles théoriques utilisés et enfin les principales mesures expérimentales réalisées sur des matériaux composites.

Nous avons vu, dans le paragraphe précédent, que la quantité de bruit aux bornes d'un conducteur est très souvent reliée à la présence de défauts, de joints de grain, de dislocations. Le bruit en 1/f est une caractéristique des systèmes désordonnés dans lesquels les densités de courant sont fortement inhomogènes. La répartition du courant à l'intérieur du volume de ces matériaux est dépendante des résistances locales, elles mêmes fonction du désordre. Il apparaît donc naturel d'essayer de décrire le bruit en 1/f dans un réseau de percolation qui est un très bon exemple de système fortement désordonné.

La théorie du bruit en 1/f dans les réseaux de percolation a été développée pour la première fois par Rammal *et al.* [40] en 1985. Dans cette publication les auteurs considèrent un réseau de percolation (Figure II.1), possédant une résistance totale R , traversé par un courant I et constitué de N résistances élémentaires r_α , elles mêmes traversées par un courant i_α . Les résistances r_α présentent des fluctuations δr_α non corrélées entre elles. Le théorème de Cohn [41] montre que la fluctuation de la résistance "macroscopique", δR peut s'écrire à l'aide des fluctuations individuelles δr_α et des courants i_α comme :

$$\delta R = \sum_{\alpha} \delta r_{\alpha} \left(i_{\alpha} / I \right)^2$$

La densité spectrale relative des fluctuations peut alors s'écrire :

$$S_R = \frac{S_R}{R^2} = \frac{\langle \delta R \delta R \rangle}{R^2} = \sum_{\alpha, \beta} \langle \delta r_{\alpha} \delta r_{\beta} \rangle \left(\frac{i_{\alpha}}{I} \right)^2 \left(\frac{i_{\beta}}{I} \right)^2 / R^2 \quad (\text{III-2})$$

Le principe de conservation d'énergie permet d'écrire la résistance comme :

$$R = \sum_{\alpha} R_{\alpha} \left(i_{\alpha} \right)^2 / I^2 \quad (\text{III-3})$$

Dans le cas où les résistances r sont équivalentes et non corrélées, on obtient, en remplaçant R dans (III-2) :

$$S_R = \frac{\rho^2}{r^2} \left(\sum_{\alpha} (i_{\alpha})^4 \right) / \left(\sum_{\alpha} (i_{\alpha})^2 \right)^2 \quad (\text{III-4})$$

où ρ^2/r^2 est le bruit relatif d'un élément de résistance r_{α} .

La dépendance fréquentielle du bruit en $1/f$ est contenue par hypothèse dans le terme ρ^2/r^2 et sa valeur dépend du mécanisme microscopique qui est à l'origine des fluctuations aux bornes de l'élément de résistance r_{α} . L'amplitude de la densité spectrale relative est donnée par $\left(\sum_{\alpha} (i_{\alpha})^4 \right) / \left(\sum_{\alpha} (i_{\alpha})^2 \right)^2$ qui est un terme purement géométrique (qui dépend de la géométrie, de la répartition des résistances sur le réseau). On voit donc que le bruit est beaucoup plus sensible aux hétérogénéités du système que la résistance moyenne (équations (III-3) et (III-4)). L'amplitude de bruit est donné par le quatrième moment de la distribution des courants locaux alors que la résistance dépend seulement du second moment de cette distribution.

Rammal *et al.* [40] montrent que le terme géométrique, dans le cas du réseau de percolation, diverge au seuil en suivant une loi d'échelle de la forme :

$$\left(\sum_{\alpha} (i_{\alpha})^4 \right) / \left(\sum_{\alpha} (i_{\alpha})^2 \right)^2 \approx (p - p_c)^{-\kappa}$$

La dépendance de la densité spectrale relative avec la fraction de lien est donc :

$$S_R \propto (p - p_c)^{-\kappa}$$

avec κ l'exposant de bruit.

La densité spectrale augmente très rapidement lorsque l'on approche du seuil de percolation. Cet effet peut être compris de manière intuitive : loin du seuil de percolation il existe de nombreux "chemins" pour le courant, les fluctuations de chaque résistance étant non corrélées, elles ont tendance à se moyennner et le bruit relatif total reste faible. Lorsque l'on se rapproche du seuil de percolation, le nombre de liens ou de "chemins" diminue, l'effet de moyenne est de moins en moins important et le bruit relatif augmente. On retrouve le même principe que celui qui donne une densité spectrale inversement proportionnelle au volume dans les matériaux homogènes dont la longueur est supérieure à la longueur de corrélation des fluctuations (cf. III.2.b).

A partir de la relation (III-4), on peut établir la limite inférieure et supérieure du bruit aux bornes d'un réseau de percolation constitué de N résistances [40]. La limite inférieure est donnée par :

$$S_R \geq \frac{\rho^2}{r^2} \frac{1}{N}$$

Il y a égalité entre le membre de droite et le membre de gauche si les courants i_α sont tous égaux (cas où le réseau est constitué de N résistances en série ou N résistances en parallèle). La limite supérieure est :

$$S_R \leq \frac{\rho^2}{r^2} \frac{r}{R}$$

Le cas extrême pour cette limite supérieure est le cas où le réseau de percolation est constitué d'une seule résistance, on a alors $r=R$ et $S_R = \frac{\rho^2}{r^2}$. Cet exemple montre que le bruit est particulièrement sensible aux liens rouges (chapitre II) du réseau de percolation. De manière générale, on peut dire que le bruit en 1/f est dominé par les zones où il existe de fortes concentrations de courant. La mesure de l'amplitude de bruit en fonction de la proximité au seuil de percolation permet d'accéder aux détails de la géométrie locale. L'étude des exposants t et κ est utilisée pour obtenir, par comparaison avec les modèles théoriques, des informations sur le "caractère" de la percolation.

Au niveau expérimental, il est parfois difficile de connaître précisément la quantité $(p-p_c)$. Pour s'affranchir de cette source d'erreur lors de l'évaluation de l'exposant κ , on utilise l'exposant w défini comme :

$$S_R \propto \rho^w$$

où ρ est la résistivité du matériau. On a donc trois relations :

$$\rho \propto (p-p_c)^{-t} \quad S_R \propto (p-p_c)^{\kappa} \quad S_R \propto \rho^w$$

où les exposants t , κ et w sont reliés par : $w = \frac{\kappa}{t}$

Il est important de remarquer que seul le bruit en 1/f diverge aux bornes d'un réseau de percolation avec un exposant κ (où w) non trivialement déductible de l'exposant de

conductivité t . Si on considère, par exemple, un réseau de percolation constitué de N résistances r produisant chacune uniquement un bruit thermique $S_r = 4kTr$, le bruit total aux bornes du réseau s'écrit $S_R = 4kTR$ où R est la résistance totale du réseau. Dans ce cas, l'amplitude de bruit diverge avec l'exposant t de conductivité. On a alors : $S_R = 4kT(p - p_c)^t$. Si on s'intéresse à un réseau constitué de résistances présentant un bruit de grenaille, on peut montrer [42] que le bruit total évolue faiblement en fonction de la proximité au seuil de percolation (exposant 0.13 en 2 D). On voit donc que seul le bruit en $1/f$ diverge proche du seuil.

Lorsque l'on se rapproche du seuil de percolation, la diminution du nombre de liens entraîne une augmentation de la densité de courant dans des régions de plus en plus petites (augmentation du nombre de liens rouges). Cette "concentration" du courant dans des régions de faible volume augmente fortement l'amplitude de bruit. Ce comportement est dû au fait que le bruit en $1/f$ est un bruit de volume. Le bruit de grenaille est, quant à lui, sensible à la longueur du "chemin" qu'emprunte le courant. Cette longueur est relativement peu modifiée quand on approche du seuil. L'amplitude du bruit de grenaille aux bornes d'un réseau de percolation est donc très peu sensible aux modifications du réseau proche du seuil.

Prédictions théoriques concernant les exposants de bruit (κ et w) dans le cadre de divers modèles

Dans le chapitre II, nous avons présenté plusieurs modèles permettant de prédire la valeur de l'exposant de conductivité t . Les exposants de bruit κ et w ont été calculés dans le cadre de ces mêmes modèles : réseau aléatoire régulier (percolation classique), modèle "emmental" (percolation continue), modèle de percolation tunnel. Les valeurs de w correspondantes sont présentées dans le Tableau III.1. Bien que l'on ne puisse pas parler d'universalité pour les exposants de bruit (comme pour l'exposant de conductivité), on rencontre, tout de même, fréquemment les notations κ_{un} et w_{un} qui correspondent au réseau de percolation classique [40][43].

Dans ce tableau nous avons introduit deux autres modèles : un modèle "étendu" de la percolation continue ("emmental étendu") proposé par Balberg [44] et un modèle prenant en compte des contacts métal-métal dans des matériaux granulaires [4] :

Balberg propose une modification du modèle de percolation continue présenté par Halperin et al. [45]. Dans ce système, la distribution $p(\delta)$ fixant la largeur minimale des liens du réseau est supposée uniforme avec une limite finie p_0 lorsque $\delta \rightarrow 0^+$; Balberg propose, lui,

une distribution divergente de la forme : $p(\delta)=\delta^{-q}$. L'introduction de cette nouvelle hypothèse donne pour l'exposant t des valeurs allant de la valeur universelle t_{un} à l'infini. L'exposant w reste, quant à lui, borné avec une valeur maximum de 3 (en 3D).

Le modèle proposé par Pierre *et al.* [4] repose sur l'idée que le bruit en 1/f provient des micro-contacts entre les particules conductrices qui constituent le réseau de percolation. Les auteurs relient le bruit total au bruit produit par chaque micro-contact. Ils montrent que, dans le cas d'un contact métallique entre particules conductrices (régime de Sharvin), $w=1.5$ et que, dans le cas d'un contact entre particules dont la surface est oxydée $w=1$.

Modèles théoriques	Exposants critiques 2 D	Exposants critiques 3 D	Auteurs
réseau aléatoire ("discrete random lattice")	$k=1,12$ $t=1,29$ $w=0,87$	$k=1,56$ $t=2$ $w=0,78$	Rammal [40] Tremblay [43]
Percolation continue Modèle "emmental" ("random void")	$w=3,2$	$w=2,1$	Tremblay [43]
Modèle "emmental étendu"	$0,86 \leq w \leq 4.7$	$0.78 \leq w \leq 2.1$	Balberg [44]
Percolation continue Modèle "emmental inversé" ("inverted random void")	$w=0,87$	$w=2,4$	Tremblay [43]
Modèle "emmental inversé étendu"	$0.86 \leq w \leq \infty$	$0.78 \leq w \leq 3$	Balberg [44]
Contacts métal-métal dans les milieux granulaires	$w=1,5$ $w=1$	$w=1,5$ $w=1$	Pierre [4]
Modèle de percolation tunnel		$w=2.56/(1+a/\chi)$ où a et χ sont définis chap. II	Rubin [46]

Tableau III.1 : Valeurs de l'exposant w dans le cadre de différents modèles

De la même manière que pour l'exposant de conductivité t , on voit que dans le cadre de la percolation continue les exposants de bruit sont modifiés par rapport à leurs valeurs universelles (sauf dans le cas IRV 2D). La correction sur les exposants de bruit est supérieure à celle sur l'exposant de conductivité.

Mesures expérimentales des exposants critiques de bruit :

Les prédictions théoriques concernant les exposants critiques de bruit ont été testées sur plusieurs systèmes physiques relevant de la percolation électrique. La plupart de ces systèmes sont des matériaux composites (mélange conducteur / isolant) à deux ou trois dimensions. On trouve aussi, dans la bibliographie, des mesures réalisées sur des films métalliques (2D) sur lesquels différents traitements sont appliqués pour créer artificiellement et de manière aléatoire un réseau de percolation (bombardement ionique [47] traitement avec un "canon" à sable [48]). Une revue rapide de ces différents exposants montre que la gamme des valeurs mesurées est très large et souvent éloignée des prédictions théoriques. Ainsi, on relève, par exemple, dans des systèmes métalliques à deux dimensions (pour lesquelles le modèle emmental semble adapté) des exposants allant de $w=2.1$ [47] à $w=5.4-8.1$ [48]. Les écarts par rapport aux prédictions théoriques sont généralement interprétés comme provenant de sources additionnelles de bruit (conduction tunnel, conduction par saut) non prises en compte dans les modèles, des inhomogénéités présentes dans la structure du matériau ou encore comme provenant d'une augmentation de la température locale du réseau. De manière générale, on constate que la valeur des exposants dépend très fortement des méthodes de préparation des échantillons. Dans les matériaux composites (Tableau III.2, [49], [4]), la qualité de la dispersion de la phase conductrice (taille, forme, agrégation des particules) et la qualité des contacts électriques entre les particules conductrices influencent très fortement la valeur des exposants de bruit confirmant ainsi l'idée que le bruit en $1/f$ est une sonde particulièrement sensible aux inhomogénéités et à la structure locale du système.

Une synthèse des différents exposants mesurés sur des systèmes composites 3 D est donnée dans le Tableau III.2. La discussion détaillée de ces résultats et de leurs conditions d'obtention est faite dans le chapitre VI, après la présentation de nos propres données. On verra qu'il est souvent délicat de pousser la comparaison un peu loin, parce que les précautions expérimentales à mettre en œuvre pour une mesure fiable sont nombreuses et contraignantes. Cela constitue une partie importante de ce travail et se reflète dans les chapitres suivants (IV à VI)

Auteurs	Composites	Exposants
Chen [50] (1985)	Poudre de carbone et paraffine	$w=1,7$ $t=2,3$ $k=4$
Rudman [51] (1986)	Poudre métallique et isolante	$w=1$ loin du seuil $w=3$ proche du seuil

Nandi [52] (1996)	carbone et paraffine	$w=1,7$ $t=2,1$ $k=3,6$
Wu [53] (1997)	Poudre de graphite et nitrure de bore	$w=1,47$ et $w=1,72$ suivant direction de mesure
Dziedzic [54] (1998)	Noir de carbone et polymère isolant (polyesterimide)	$w=1,12$ "high structure" $w=0,76$ "low structure"
Rubin [46] (1999)	Poudre de noir de carbone et polymère isolant	$w=0,5$ $t=6,4$
Chiteme [55] (2000)	Différentes poudres conductrices et poudre de talc	$w_1=0,36$ à $1,1$ $w_2=1,28$ à $1,36$ $w_1(w_2)$ proche (loin) du seuil
Breeze [56] (2000)	Particules de noir de carbone et polymère isolant	$w=0,77$ (et transition vers un autre type de dépendance)

Tableau III.2 : Valeurs expérimentales de l'exposant w dans différents systèmes composites

Références

- [1] A. Einstein, *Ann. Phys.*, **17** (1905), 549
M. von Smoluchowski, *Ann. Phys.*, **21** (1906), 756
- [2] S. Dallakyan and S. Mazumdar, *Appl. Phys. Lett.*, **82** (2003), 2488-2490.
- [3] Y. M. Blanter, and M. Buttiker, *Phys. Rep.*, **336** (2000) 2-166.
- [4] C. Pierre, R. Deltour, J. van-Bentum, J. A. A. J. Perenboom, and R. Rammal, *Phys. Rev. B*, **42** (1990), 3386-3394.
- [5] L. Kish, in. *Noise in physical systems and 1/f fluctuations*, G. Bosman Ed. (World Scientific, River Edge, N.J., 2001). p 15
- [6] Fluctuations and Noise Letters <http://journals.wspc.com.sg/fnl/fnl.html>
- [7] B. Kish *Phys. Lett. A*, **305** (2002), 144-149
- [8] C. Ciofi and B. Neri, *J. Phys. D*, **33** (2000), R199-R216.
- [9] A. K. Raychaudhuri, *Curr Opin Solid St M*, **6** (2002), 67-85.
- [10] C. D. Motchenbacher and J. A. Connelly, *Low-noise electronic system design*, (Wiley, New York, 1993).
- [11] P. Dutta and P. M. Horn, *Rev. Mod. Phys.*, **53** (1981), 497-516.
M. B. Weissman, *Rev. Mod. Phys.*, **60** (1988), 537-571.
V. Palenskis, *Lith. Phys. J.*, **30** (1990), 1-35,
E. Milotti - physics/0204033
- [12] S. Kogan, *Electronic noise and fluctuations in solids*, (Cambridge University Press, Cambridge England ; New York, NY, 1996).
- [13] <http://linkage.rockefeller.edu/wli/1fnoise>
- [14] I. Flinn, *Nature*, **219** (1968), 1356
- [15] M. A. Caloyannides, *J. Appl Phys.*, **45** (1974), 307-316.
- [16] R. F. Voss and J. Clarke, *Phys. Rev. B*, **13** (1976), 556-573.
- [17] P. Bruschi, F. Cacialli, A. Nannini, and B. Neri, *J. Appl. Phys.*, **76** (1994), 3640-3644.
- [18] C. Chiteme, D. S. McLachlan, and I. Balberg, *Phys. Rev. B*, **67** (2003), art. no.-024207.
- [19] F. N. Hooge, *Phys. Lett. A*, **21** (1969), 139-140.
- [20] L. K. J. Vandamme and G. Trefan, *IEE Proc.-Circ. Dev. Syst.*, **149** (2002), 3-12.
- [21] M. Surdin. *J. Phys. Radium Ser.7*, **10** (1939), 188
- [22] F. N. Hooge and P. A. Bobbert, *Physica B*, **239** (1997), 223-230.
- [23] E. Milotti, *Phys. Rev. E*, **51** (1995), 3087-3103.

- [24] P. W. Anderson, B. I. Halperin, and C. M. Varma, *Philos. Mag.* **25** (1972), 1-9.
W. A. Phillips, *J. Low Temp. Phys.*, **11** (1973), 757-763.
- [25] B. Kaulakys and T. Meskauskas, *Phys. Rev. E*, **58** (1998), 7013-7019.
- [26] J. Davidsen and H. G. Schuster, *Phys. Rev. E*, **65** (2002), art. no.-026120.
- [27] B. Fourcade and A. M. S. Tremblay, *Phys. Rev. B*, **34** (1986), 7802-7812.
- [28] S. Feng, P. A. Lee, and A. D. Stone, *Phys. Rev. Lett.*, **56** (1986), 1960-1963.
- [29] A. L. McWhorter, in *Semiconductor Surface Physics*. R. H. Kingston, Ed. (University of Philadelphia Press, Philadelphia, 1957) pp. 207.
- [30] B. I. Shklovskii, *Phys. Rev. B*, **67** (2003), 5201.
- [31] V. I. Kozub, *Solid State Commun.*, **97** (1996), 843-846.
- [32] S. Chicca, C. Ciofi, A. Diligenti, A. Nannini, and B. Neri, *IEEE Transactions on Electron Devices*. Nov., **41** (1994), 2173-2175.
R. G. Smith, G. A. Biery, and K. P. Rodbell, *Appl. Phys. Lett.*, **65** (1994), 315-317.
J. A. Schwarz, A. J. Patrinos, I. S. Bakshee, E. A. Salkov, and B. I. Khizhnyak, *J. Appl. Phys.*, **70** (1991), 1561-1564.
- [33] F. N. Hooge, *IEEE Transactions on Electron Devices*., **41** (1994), 1926-1935.
- [34] P. Bruschi, A. Nannini, G. Serra, and E. Stussi, *Thin Solid Films*, **289** (1996), 242-249.
- [35] P. Bruschi and A. Nannini, *J. Appl. Phys.*, **80** (1996), 2279-2284.
- [36] E. G. Guk, M. E. Levinshtein, V. A. Marikhin, L. P. Myasnikova, and S. L. Rumyantsev, *Phys. Solid State*, **39** (1997), 690-694.
- [37] P. V. Necliudov, S. L. Rumyantsev, M. S. Shur, D. J. Gundlach, and T. N. Jackson, *J. Appl. Phys.*, **88** (2000), 5395-5399.
- [38] L. K. J. Vandamme, R. Feyaerts, G. Trefan, and C. Detcheverry, *J. Appl. Phys.*, **91** (2002), 719-723.
- [39] M. Sampietro, G. Ferrari, D. Natali, U. Scherf, K. O. Annan, F. P. Wenzl, and G. Leising, *Appl. Phys. Lett.*, **78** (2001), 3262-3264.
- [40] R. Rammal, C. Tannous, P. Breton, and A. M. S. Tremblay, *Phys. Rev. Lett.*, **54** (1985), 1718-1721.
- [41] R. M. Cohn, *Proc. Am. Math. Soc.*, **1** (1950), 316
- [42] Communiqué par M. Sanquer
- [43] A. M. S. Tremblay, S. Feng, and P. Breton, *Phys. Rev. B*, **33** (1986), 2077-2080.
- [44] I. Balberg, *Phys. Rev. B*, **57** (1998), 13351-13354.
- [45] B. I. Halperin, S. Feng, and P. N. Sen, *Phys. Rev. Lett.*, **54** (1985), 2391-2394.

- [46] Z. Rubin, S. A. Sunshine, M. B. Heaney, I. Bloom, and I. Balberg, *Phys. Rev. B*, **59** (1999), 12196-12199.
- [47] R. H. Koch, R. B. Laibowitz, E. I. Alessandrini, and J. M. Viggiano, *Phys. Rev. B*, **32** (1985), 6932-6935
M. Octavio, G. Gutierrez, and J. Aponte, *Phys. Rev. B*, **36** (1987), 2461-2464.
- [48] G. A. Garfunkel and M. B. Weissman, *Phys. Rev. Lett.*, **55** (1985), 296
- [49] J. V. Mantese, W. A. Curtin, and W. W. Webb, *Phys. Rev. B*, **33** (1986), 7897-7901
- [50] C. C. Chen and Y. C. Chou, *Phys. Rev. Lett.*, **54** (1985), 2529-2532.
- [51] D. A. Rudman, J. J. Calabrese, and J. C. Garland, *Phys. Rev. B*, **33** (1986), 1456-1459.
- [52] U. N. Nandi, C. D. Mukherjee, and K. K. Bardhan, *Phys. Rev. B*, **54** (1996), 12903-12914.
- [53] J. J. Wu and D. S. McLachlan, *Phys. Rev. B*, **56** (1997), 1236-1248.
- [54] A. Dziedzic and A. Kolek, *J. Phys. D*, **31** (1998), 2091-2097.
- [55] C. Chitame and D. S. McLachlan, *Physica B*, **279** (2000), 69-71.
- [56] A. J. Breeze, *Appl. Phys. Lett.*, **76** (2000), 592.

Chapitre IV – Dispositif de mesure de bruit

La mise au point de l'expérience de mesure de bruit sur les échantillons composites polymères conducteurs a constitué la première partie de mon travail de thèse. Ce développement expérimental, totalement nouveau pour le laboratoire, a été réalisé en collaboration avec Christian Lombard du laboratoire PMS.

Après avoir présenté les objectifs et le principe de la mesure de bruit, nous décrirons les méthodes technologiques utilisées et les performances du montage.

IV.1 – Principe de mesure

IV.1.a – Objectifs et contraintes

Notre objectif est la mesure de l'amplitude des fluctuations de résistance sur des échantillons conducteurs organiques en fonction de leur résistivité. Le montage expérimental doit permettre d'enregistrer la densité spectrale de puissance de bruit sur une gamme de fréquence suffisamment large (plusieurs décades) pour que l'on puisse identifier un bruit en $1/f$.

Les échantillons composites polymères conducteurs que nous avons étudiés ont une gamme d'impédance qui s'étend de quelques centaines d'ohms à plusieurs méga ohms puisque l'on s'intéresse au voisinage du seuil de percolation. Une des principales difficultés que nous avons rencontrées lors de la mise au point du montage expérimental était de réaliser un dispositif ayant une impédance d'entrée compatible avec cette large gamme.

Le dispositif expérimental doit permettre de mesurer simultanément la résistance moyenne de l'échantillon et ses fluctuations (composante continue et alternative).

IV.1.b – Méthode de mesure :

Il existe deux techniques différentes pour mesurer les fluctuations électriques d'un matériau : soit on impose un courant constant à travers l'échantillon et on mesure les fluctuations de tension aux bornes de l'échantillon, soit on impose une tension et on mesure les fluctuations du courant dans le circuit. Le choix entre ces deux techniques dépend de la

nature du bruit que l'on veut étudier, de l'impédance de l'échantillon et de la comparaison entre l'amplitude de bruit produit par l'échantillon et le bruit instrumental.

Les mesures de conductivité qui sont réalisées au laboratoire depuis quelques années ont largement montré que les résistances de contact entre le matériau polymère et les électrodes (servant à l'injection du courant et à la mesure de la tension) pouvaient être très importantes par rapport à la résistance des échantillons. Ces résistances de contact sont, d'ailleurs, très souvent le principal facteur limitant pour les mesures de très faibles conductivités. La technique employée pour s'affranchir de leur influence est de réaliser une mesure quatre contacts où les deux points d'injection du courant sont indépendants des deux points de mesure de tension. Pour la mesure des fluctuations électriques nous avons donc fait le choix d'injecter un courant et de mesurer une tension ce qui nous permet de conserver la configuration de mesure quatre contacts et de réduire l'influence du bruit généré aux points d'injection du courant sur le bruit total enregistré.

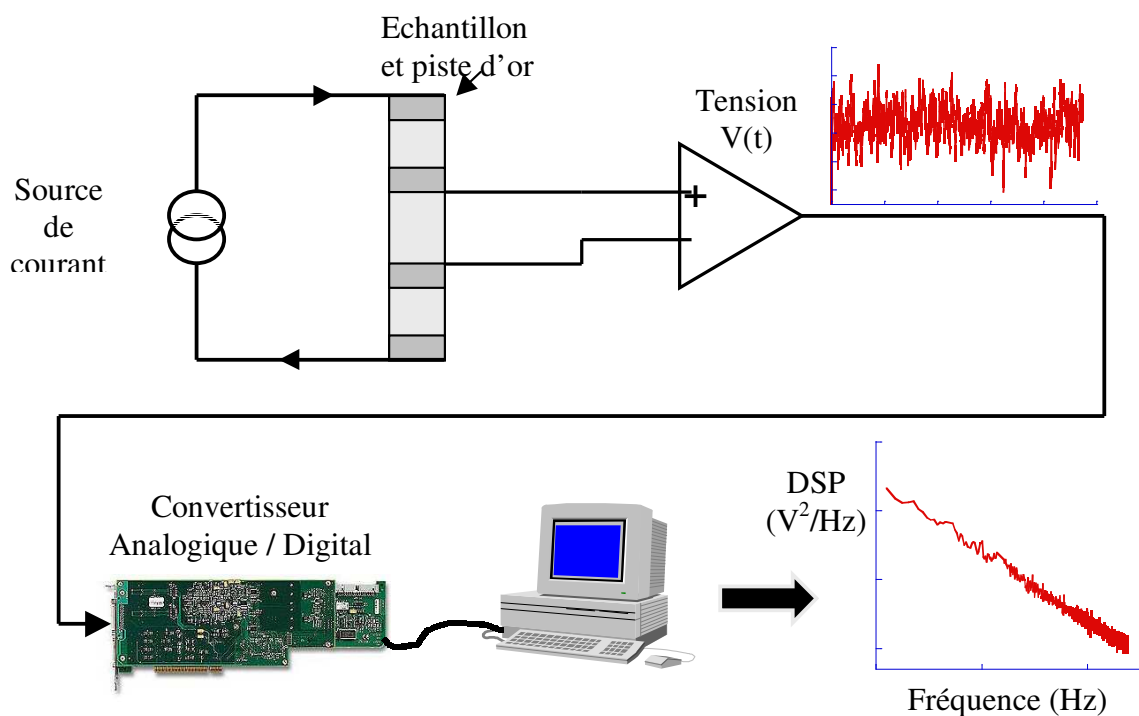


Figure IV.1 : Schéma de principe d'une mesure de fluctuation de tension

Le principe de mesure est le suivant (Figure IV.1): on alimente l'échantillon à l'aide d'une source de courant connectée en deux points à l'échantillon, le signal temporel de fluctuation de tension $V(t)$, mesuré en deux autres points, est amplifié puis échantillonné par une carte d'acquisition qui calcule la densité spectrale de puissance $S_V(f)$.

Lorsque l'on réalise une mesure de bruit, il est important de connaître et maîtriser le bruit propre au dispositif de mesure. L'échantillon doit être alimenté avec une source de courant très stable et très peu bruyante. Les amplificateurs utilisés doivent aussi posséder des niveaux de bruit très faibles pour ne pas contaminer le signal utile. Enfin, l'ensemble du dispositif de mesure, porte-échantillon, câbles, connecteurs, amplificateurs doit posséder de très bons blindages pour minimiser la contamination du signal par les perturbations électromagnétiques extérieures.

Nous présentons, dans le paragraphe suivant, les solutions techniques employées permettant de satisfaire aux impératifs de la mesure.

IV.2 – Réalisation pratique:

IV.2.a – Géométrie des échantillons

Dans un premier temps, les mesures ont été réalisées sur des échantillons possédant la même géométrie que celle utilisée classiquement par le laboratoire pour les mesures de conductivité. Les films polymères sont découpés suivant une géométrie rectangulaire avec les dimensions suivantes : $10 \times 2 \times 0.05 \text{ mm}^3$. Pour optimiser la qualité des contacts électriques entre le matériau polymère et le reste de l'instrumentation (source de courant, voltmètre) des pistes d'or d'environ 100 nm d'épaisseur et 1 mm de largeur sont évaporées à la surface du film à travers un masque qui correspond à la géométrie du dispositif de mesure. La tête de mesure utilisée est constituée de quatre fils d'or (diamètre 0.25mm). Les deux fils externes servent à l'injection du courant et les deux fils internes servent à la mesure de la tension. Les films sont ensuite maintenus pressés contre les quatre fils par un système de vis. L'ensemble du circuit est ensuite enfiché dans un support à force d'insertion nulle qui est lui-même relié au reste du dispositif de mesure.

Dans un deuxième temps, nous avons fabriqué des cellules de mesure à 6 contacts, c'est à dire deux contacts pour l'injection du courant et quatre contacts de mesure de tension. L'avantage de cette cellule est que l'on peut, sur un même échantillon, vérifier la linéarité de la résistance et la dépendance de l'amplitude de bruit en fonction du volume. Nous avons aussi utilisé cette cellule pour réaliser des mesures de corrélation qui seront présentées au chapitre V. Un système d'interrupteur permet d'enregistrer les fluctuations de tension entre

les différents contacts V1, V2, V3, V4. La géométrie de l'échantillon « 6 contacts » est toujours rectangulaire avec les dimensions : $14 \times 2 \times 0.05 \text{ mm}^3$.

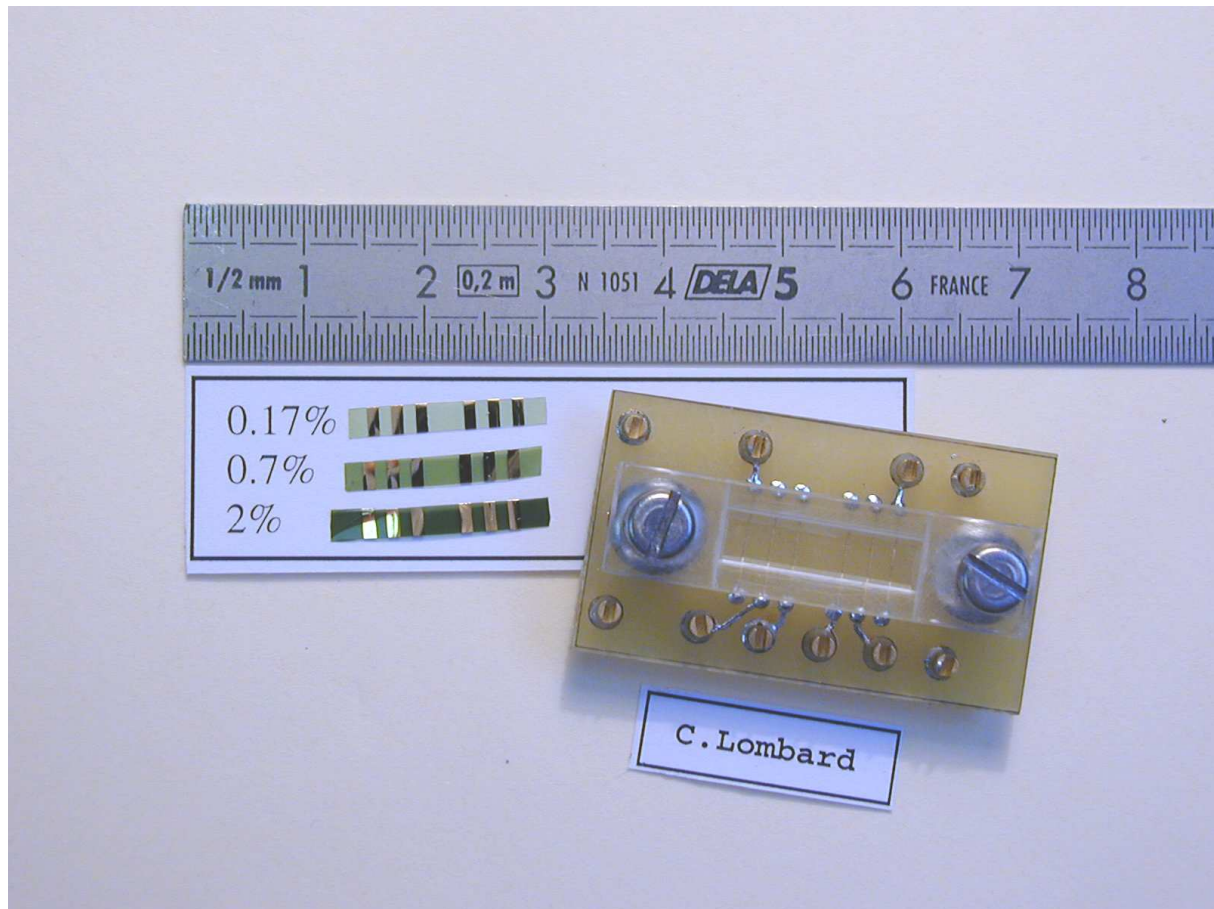


Figure IV.2 : Cellule de mesure et trois échantillons rectangulaires avec 6 pistes d'or

Nous présenterons, au chapitre V, une autre géométrie que nous appellerons géométrie " π " (parce que les contacts servants à la mesure de tension sont déportés pour être en dehors des lignes de champ électrique).

IV.2.b – Source de courant

La qualité de la source de courant est un élément primordial de la chaîne de mesure de bruit. Le premier impératif que nous avons à respecter était d'obtenir une source de courant stable et peu bruyante sur une gamme de courant relativement large (de quelques centaines de nanoampères à quelques milliampères).

Les sources de courant commerciales, classiquement utilisées pour les mesures de conductivité, sont généralement trop bruyantes. Elles présentent souvent un fort bruit en $1/f$ qui est produit par les diodes Zener qui servent de référence. Leur niveau de bruit est fortement dépendant du courant et de la charge en série ; il est donc difficile de s'en affranchir

en le soustrayant au bruit total mesuré. De plus, étant prévues pour être alimentées elles-mêmes par le réseau EDF (220V), elles apportent facilement des pics de bruit harmonique de 50 Hz.

La méthode la plus simple pour obtenir une bonne source de courant, peu bruyante, est de placer une batterie en série avec une résistance possédant une valeur largement supérieure à celle de l'échantillon (facteur 10 à 100). En effet, la tension produite aux bornes d'une batterie fluctue très peu si le courant qu'elle débite ne dépasse pas le courant qui la déchargerait au bout de 100 heures [1]. Malheureusement, cette méthode devient inutilisable lorsque l'on veut des courants importants ou lorsque la résistance des échantillons est importante.

Des méthodes plus sophistiquées existent pour fabriquer des sources de courant bas bruit. Elles font appel à la technologie des transistors à effet de champ [2]. Nous avons utilisé un JFET (modèle 2N 54 57) connecté comme indiqué sur la Figure IV.3 pour créer une source de courant bas bruit possédant une impédance suffisamment importante pour notre dispositif de mesure. Dans ce montage, la tension V_{GS} qui est égale à $(V_B + I_D \cdot R_s)$ fixe le courant I_D dans l'échantillon. A partir des courbes de drain du JFET, on choisit la valeur de la résistance R_s en fonction du courant I_D désiré. La résistance R_s introduit une contre-réaction en courant au sein du dispositif ; on obtient, ainsi, une source de courant haute impédance présentant un très faible bruit sur une large gamme de courant. Le point faible de ce type de source de courant est que l'on ne connaît pas exactement le courant I_D délivré par le transistor (les courbes de drain publiées avec un type de transistor ne prennent pas en compte la dispersion de fabrication), mais dans notre cas, étant donné que l'on mesure la tension aux bornes de l'échantillon, une connaissance très précise du courant n'est pas nécessaire.

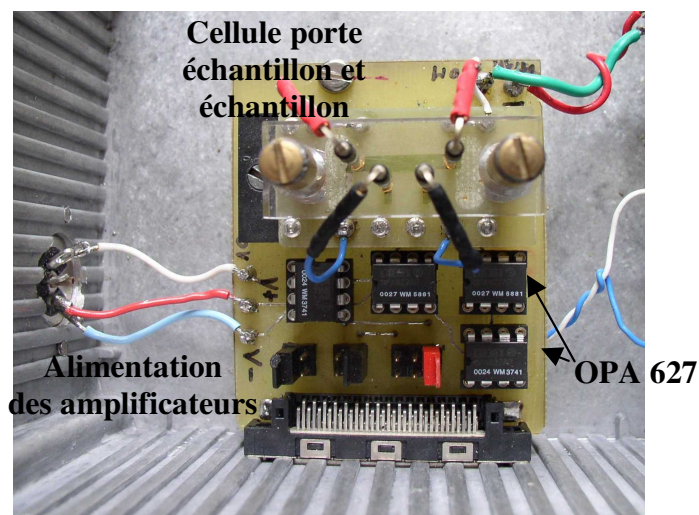
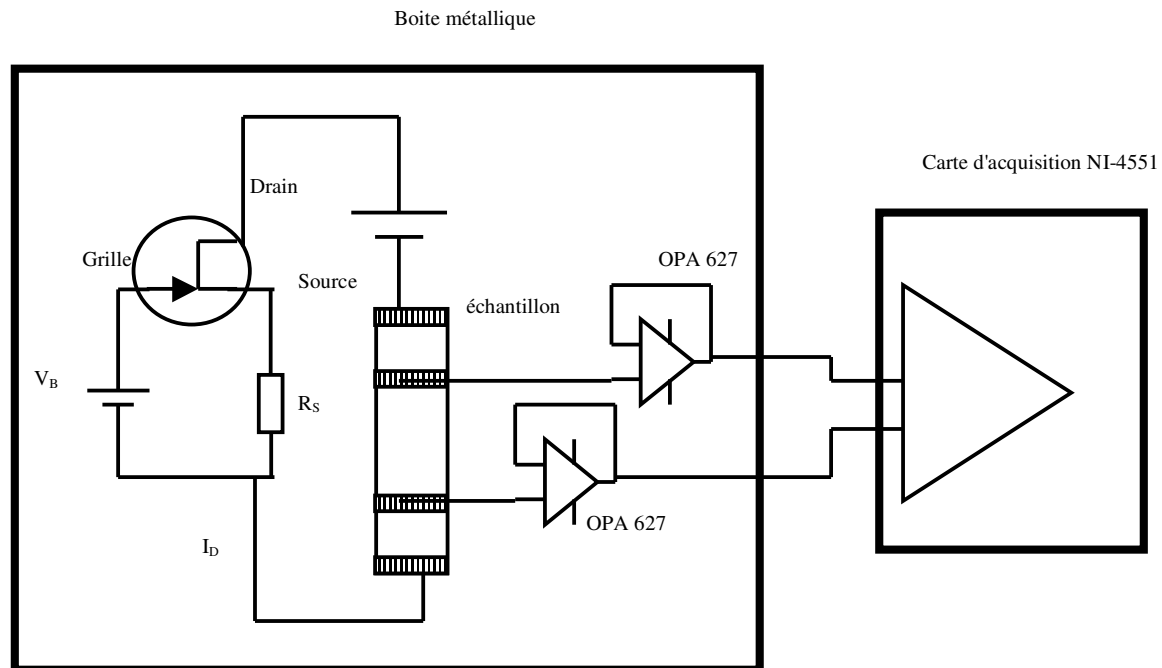


Figure IV.3 : Schéma et photo de la source de courant à transistor

La quasi-totalité des mesures de bruit présentées dans cette thèse ont été réalisées à l'aide de la source à transistor. Pour les mesures de conductivité, nous avons utilisé une source de courant Keithley (modèle 220). Cependant, dans certains cas, il nous a été possible de mesurer le bruit de résistance des échantillons dans de très bonnes conditions en utilisant la source de courant Keithley. En effet, pour les échantillons possédant une résistance de l'ordre de quelques centaines d'ohms, présentant donc un fort bruit $1/f$, les courants de polarisation étant de l'ordre de quelques dizaines de microampères, le bruit de la source de courant était inférieur au bruit des échantillons. Nous avons, ainsi, pu vérifier à plusieurs reprises que les

niveaux de bruit enregistrés aux bornes des échantillons étaient similaires qu'ils soient mesurés avec la source à transistor ou avec la source de courant Keithley.

IV.2.c – Chaîne d'acquisition du signal

Le signal de fluctuation de tension est envoyé sur une carte d'acquisition National Instruments (modèle *NI-4551*) pilotée par un micro-ordinateur à l'aide d'un programme que nous avons écrit sous Labview®. Ce programme nous permet de :

- Visualiser le signal temporel $V(t)$ et de l'enregistrer
- Calculer et enregistrer la densité spectrale de puissance $S_v(f)$ sur une gamme de fréquence allant de 10 Hz à 95 kHz (fréquence d'échantillonnage de 204 kHz)
- Tracer la densité de probabilité du signal $V(t)$
- Réaliser une mesure simultanée des composantes continue et alternative de la tension

Pour les échantillons fortement résistifs, il est nécessaire que l'impédance d'entrée de la carte d'acquisition soit très élevée (pour ne pas dériver de courant dans le dispositif de mesure) ; la carte d'acquisition utilisée ne possédant qu'un méga ohms d'impédance d'entrée, il a donc été nécessaire de l'augmenter "artificiellement". Pour ce faire, nous avons employé des amplificateurs bas bruit (OPA 627) montés en amplificateur suiveur (Figure IV.3) Ces amplificateurs, placés avant la carte d'acquisition, sont alimentés à l'aide de batteries pour isoler le plus possible le système de mesure du secteur et s'affranchir de la perturbation 50 Hz.

IV.2.d – Performance du montage et validation

Une des difficultés que nous avons rencontrées lors de la construction de ce montage expérimental a été de trouver les conditions optimum de mesure pour éviter les bruits parasites qu'ils soient induits par rayonnement direct ou portés par les fils de mesure. En effet, pour les échantillons ayant une résistance élevée (quelques méga-ohms) le dispositif de mesure étant particulièrement sensible (impédance d'entrée des amplificateurs), le bruit propre aux échantillons se retrouvait noyé dans celui provenant des éléments électriques environnants. L'ensemble du dispositif de mesure, échantillons, amplificateurs, source de courant a donc été placé dans une boîte métallique fermée et reliée à la masse du système.

Les fortes résistances d'échantillons combinées à la capacité parasite des fils de mesure, nous ont contraints à réaliser un système très compact pour limiter l'effet de filtre

passé bas qui coupait le signal utile. Le porte échantillon et les amplificateurs ont donc été soudés sur un circuit imprimé ayant des dimensions très restreintes.

Pour valider le dispositif expérimental, nous avons mesuré le bruit du montage (amplificateurs, carte d'acquisition) en court circuit. La "ligne de base" de notre expérience de bruit est de $7.10^{-17} \text{ V}^2/\text{Hz}$ sur la gamme de fréquence allant de 10 Hz à 95 kHz ce qui correspond au bruit thermique d'une résistance de 4 k Ω à température ambiante.

La Figure IV.4 représente le schéma de principe du montage expérimental où R_s est la résistance interne de la source de courant, R_{c1} , R_{c2} , R_{c3} , R_{c4} représentent les résistances de contact entre le matériau polymère et les électrodes et R_{e1} , R_{e2} (R_e) représentent les parties de l'échantillon qui sont en dehors (resp. entre les contacts) de la mesure de tension. L'étude du bruit en 1/f porte donc sur l'élément de résistance R_e .

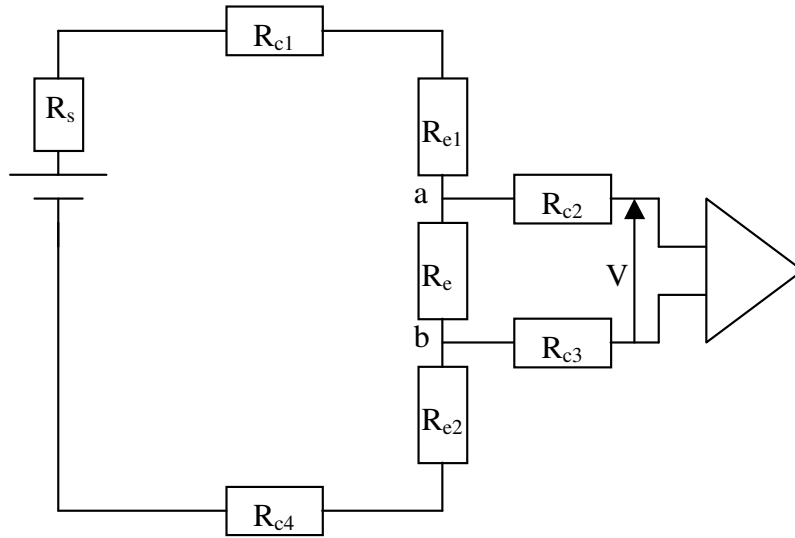


Figure IV.4: Schéma de principe d'une mesure de bruit avec quatre contacts.

Le bruit (exprimé en tension) entre a et b s'écrit (cf. chapitre III) :

$$S_{V_{ab}} = S_{V_{Re}} \left(\frac{R_s + R_{e1} + R_{e2} + R_{c1} + R_{c4}}{\sum R} \right)^2 + \left(\frac{R_e}{\sum R} \right)^2 \left(S_{V_{Rs}} + S_{V_{Rc1}} + S_{V_{Rc4}} + S_{V_{Re1}} + S_{V_{Re2}} \right)$$

où les termes S_{V_R} représentent le bruit total (thermique et/ou 1/f) de chacun des éléments de résistance R_e , R_{e1} , R_{e2} , R_{c1} , R_{c4} , et R_s .

Si on considère que le courant dans les branches de mesure de tension est nul (impédance d'entrée du voltmètre est infinie) et donc que les résistances de contact R_{c2} , R_{c3} ne produisent que du bruit thermique, le bruit total aux bornes du voltmètre s'écrit :

$$S_V = S_{V_{ab}} + 4kT(R_{c2} + R_{c3})$$

En considérant que le niveau de bruit thermique total (résistances de contact, résistance d'échantillon et résistance interne de la source de courant) est négligeable par rapport au bruit en $1/f$, on peut réécrire pour le circuit de la Figure IV.4 :

$$\frac{S_V}{V^2} = \frac{S_{R_e}}{R_e^2} \left(\frac{R_s + R_{e1} + R_{e2} + R_{c1} + R_{c4}}{\sum R} \right)^2 + \frac{S_{r_{c1}}}{(\sum R)^2} + \frac{S_{r_{c4}}}{(\sum R)^2} + \frac{S_{r_{e1}}}{(\sum R)^2} + \frac{S_{r_{e2}}}{(\sum R)^2}$$

où S_{R_e} , $S_{r_{c1}}$, $S_{r_{c4}}$, $S_{r_{e1}}$, $S_{r_{e2}}$ représentent le bruit de résistance des éléments R_e , R_{e1} , R_{e2} , R_{c1} , R_{c4} . L'influence du bruit des résistances de contact sur le bruit total mesuré dépend donc de la valeur de la résistance interne de la source de courant. Pour un même courant I dans le circuit, on peut réduire la contribution des résistances de contact en augmentant la tension et la valeur de R .

Références

- [1] B. Pellegrini, R. Saletti, B. Neri, and P. Terrini, Noise in Electrical Measurements, *Proc. 1st Int. Symp. Measurement of electrical Quantities, IMEKO, Budapest* (1987) 195-200
- [2] C. Ciofi, R. Giannetti, V. Dattilo, B. Neri, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, **47** (1998), 78

Chapitre V – Bruit en 1/f et résistance de contact

Dans ce chapitre, nous présentons les premiers résultats de mesure de bruit obtenus sur des échantillons composites polymères conducteurs possédant la géométrie quatre (ou six) contacts "classiques" décrite dans le chapitre précédent. Ces résultats, que nous décrirons dans la première partie, ont mis en évidence certains effets inattendus de la géométrie des échantillons sur le niveau de bruit enregistré. La méthode quatre contacts "en ligne", utilisée classiquement pour les mesures de conductivité et de bruit, s'est avérée insuffisante pour éliminer le bruit provenant de l'interface or-échantillon.

La compréhension des phénomènes électriques mis en jeu à l'interface des deux matériaux et l'élimination de leurs contributions parasites sur le niveau de bruit enregistré ont constitué la deuxième partie de mon travail de thèse. Ce travail, initialement non prévu, a abouti à la modification de la géométrie des échantillons et a permis de mettre en évidence, de manière expérimentale, les effets de la méthode de synthèse sur l'inhomogénéité entre les deux faces d'un même film.

V.1 – Mesure de bruit sur des échantillons quatre contacts "classiques"

V.1.a – Caractéristiques du signal de bruit

Pour chaque échantillon de la gamme de concentration étudiée (dix concentrations différentes de 0.17% à 2%), nous avons suivi le protocole suivant :

- § visualisation du tracé temporel et de la densité spectrale de bruit électrique lorsque aucun courant n'est appliqué à l'échantillon (mesure du niveau minimum de bruit, bruit thermique).
- § mesure de l'impédance de l'échantillon pour différentes valeurs du courant, vérification de la linéarité des mesures et du comportement ohmique de l'échantillon. Pour chaque courant appliqué, les deux polarités sont testées.
- § visualisation du tracé temporel des fluctuations en fonction du courant et mesure de la densité de probabilité.

§ calcul de la densité spectrale de bruit (moyenne sur cent spectres) en fonction de la fréquence pour différentes valeurs de courant appliquées (régime ohmique). Test de l'influence de la polarité du courant sur le niveau de bruit. Chaque mesure est réalisée plusieurs fois pour tester la reproductibilité des résultats.

Ces mesures ont permis de montrer que pour tous les échantillons et quel que soit le courant appliqué, le tracé temporel des fluctuations est stable au cours du temps (fluctuations stationnaires) et qu'il suit une densité de probabilité gaussienne. Nous n'avons jamais observé de tracé du type bruit "pop-corn". La densité spectrale de bruit est indépendante de la polarité du courant.

La Figure V.1 représente la densité spectrale de bruit pour quatre échantillons de concentrations différentes. Les échantillons présentent un fort bruit en $1/f$ sur une gamme de fréquence allant de 20 Hz à 10 kHz. Les ajustements du type $1/f^\alpha$ donnent pour α des valeurs de 1 ± 0.1 . α ne varie pas avec la tension appliquée et semble indépendant de la proximité au seuil de percolation.

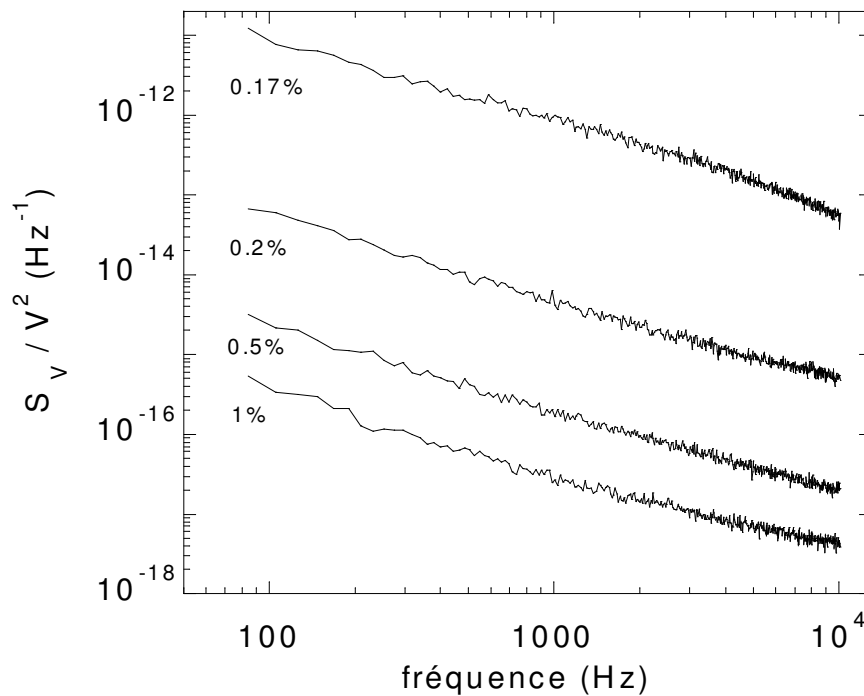


Figure V.1: Densité spectrale de bruit en fonction de la fréquence $S_V \propto 1/f^\alpha$ pour les échantillons 1%, $\alpha=0.95$; 0.5%, $\alpha=1.02$; 0.2%, $\alpha=1.04$; 0.17%, $\alpha=1.01$.

La Figure V.2 représente la densité spectrale de bruit à 1 kHz en fonction de la tension entre les électrodes de mesure pour les échantillons 1%, 0.5%, 0.2% et 0.17%. Pour

l'ensemble des dix échantillons de la série étudiée, on obtient $S_V \propto V^{1.9 \pm 0.2}$. Cette dépendance montre que l'on mesure bien un bruit de résistance. Le courant appliqué agit uniquement comme une sonde et il n'est pas à l'origine des fluctuations enregistrées (chapitre III).

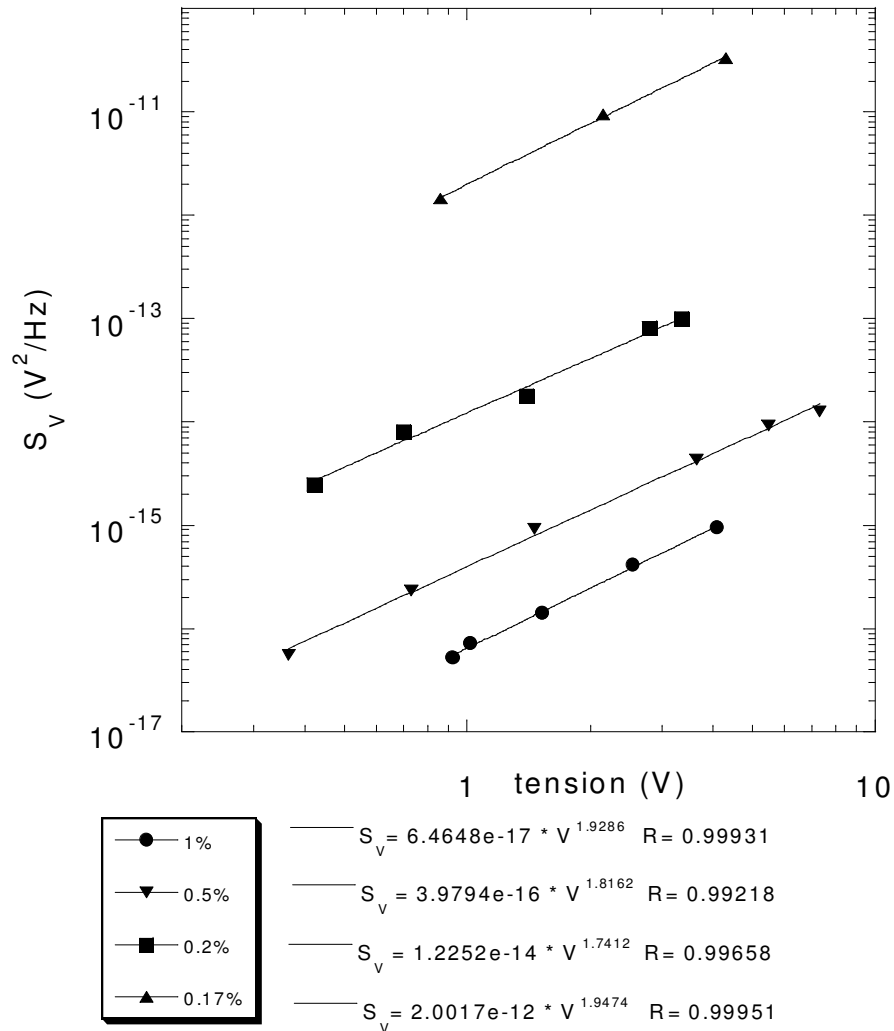


Figure V.2 : Densité spectrale de bruit en fonction de la tension pour les échantillons 1%, 0.5%, 0.2%, 0.17%.

V.1.b – Amplitude de bruit en fonction de la concentration

Nous avons mesuré la densité spectrale de bruit à 1 kHz pour toutes les concentrations de la série. Plusieurs échantillons de chaque concentration sont étudiés pour évaluer l'incertitude sur les niveaux de bruit. Le résultat de ces mesures est présenté sur la Figure V.3.

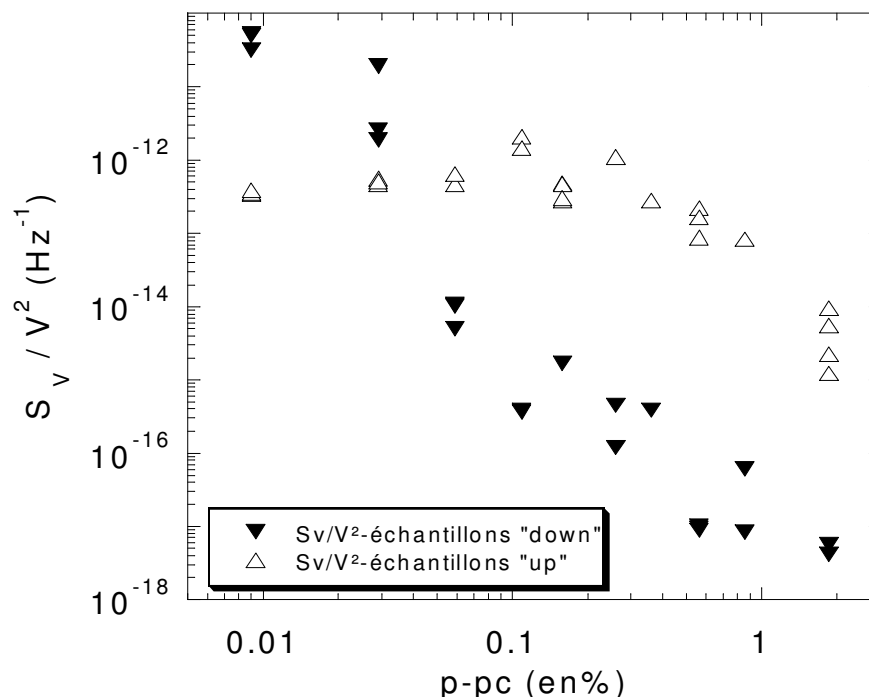


Figure V.3 : Densité spectrale de bruit relative à 1 kHz en fonction de la proximité au seuil de percolation. ($p_c=0.14\%$ est estimé à partir des mesures de conductivité (figure V.5), la méthode est expliquée au chapitre VI)

On distingue deux "groupes" possédant des niveaux de bruit très différents pour une même concentration. Ce résultat était inattendu dans la mesure où tous les échantillons testés provenaient d'une même série obtenue à partir d'une unique solution de PANI. Les échantillons possédant le **niveau de bruit le plus faible** (appelé groupe "**down**" dans la suite du manuscrit) regroupent les échantillons sur lesquels les **pistes d'or** ont été **déposées** sur la **face en contact avec le substrat de verre** lors de l'évaporation du solvant. Les échantillons possédant les **niveaux de bruit les plus élevés** (échantillons "**up**") sont ceux sur lesquels les **pistes d'or** ont été **déposées** sur la **face en contact avec l'air** (Figure V.4).

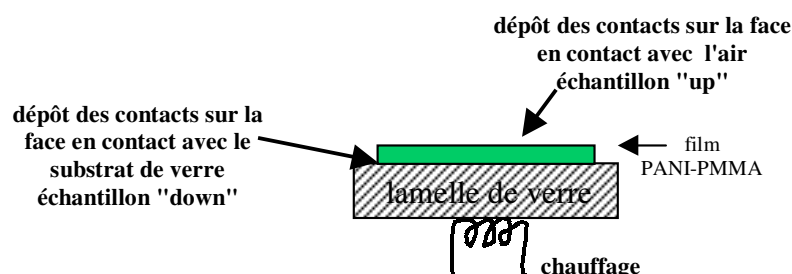


Figure V.4: schéma représentant l'origine des échantillons "up" et "down"

Sur la Figure V.3, on voit que les amplitudes de bruit des échantillons des groupes "up" et "down" sont séparées par un facteur 1000 pour les concentrations les plus élevées de la série (échantillons 2%, 1% et 0.7%). Cet écart diminue lorsque la concentration approche celle du seuil de percolation. Pour les échantillons 0.17%, les niveaux de bruit des échantillons "up" et "down" sont équivalents et pour $p=0.15\%$ les niveaux sont inversés. Nous verrons, dans le paragraphe suivant, que l'on retrouve le "croisement" des populations "up" et "down" à partir de la mesure d'autres paramètres électriques (résistance de contact).

Il est très important de souligner que tous les échantillons d'une même concentration sont découpés dans le même film et possèdent des conductivités identiques. Les **résistances** mesurées, à l'aide du même dispositif, sur les **échantillons "up" et "down"** sont donc **identiques** (Figure V.5).

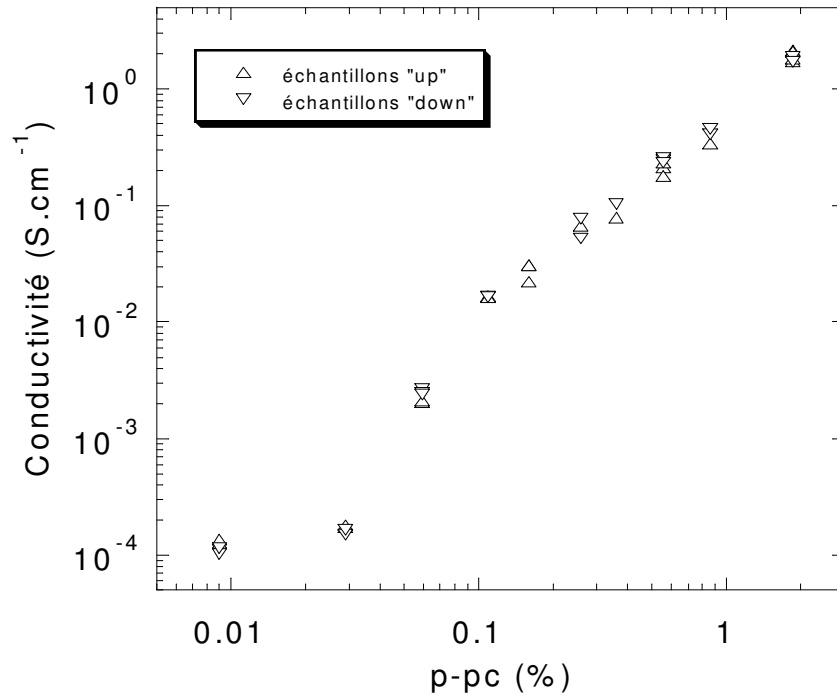


Figure V.5 : Conductivité en fonction de la proximité au seuil de percolation pour les échantillons des groupes "up" et "down"

Les caractéristiques du signal de bruit : tracé temporel des fluctuations, dépendance fréquentielle de la densité spectrale et dépendance avec la tension sont les mêmes pour les échantillons des deux groupes. La Figure V.6 représente la densité spectrale de bruit en fonction de la tension pour les échantillons "up" et "down" et pour les concentrations 0.5% et 0.2%. Pour tous les échantillons "up" on retrouve, de la même manière que pour les échantillons "down" (Figure V.2), une dépendance quadratique de la densité spectrale de bruit

avec la tension. **L'amplitude de bruit est donc le seul paramètre électrique qui permet de déterminer si un échantillon appartient au groupe "up" ou "down".** Cette constatation est une preuve expérimentale que la mesure des fluctuations de résistance est beaucoup plus sensible aux hétérogénéités du système que la mesure de la valeur moyenne (cf. chapitre III).

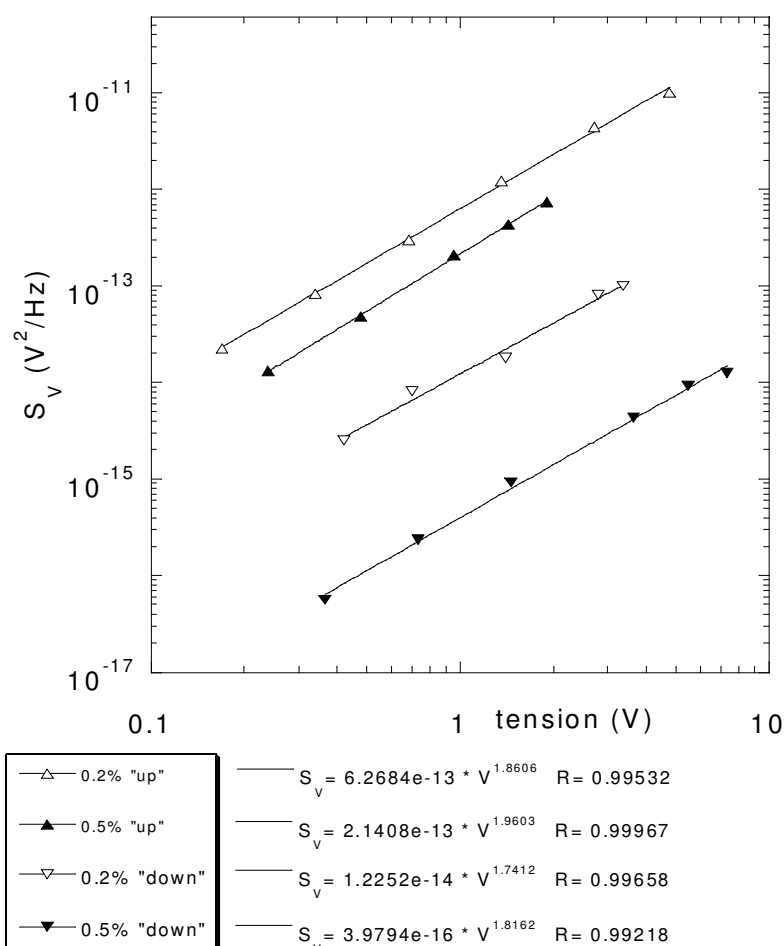


Figure V.6 : Densité spectrale de bruit à 1 kHz en fonction de la tension pour les échantillons "up" et "down" pour les concentrations 0.5% et 0.2%.

Ces premiers résultats furent la source de nombreuses questions tant au niveau de la méthode expérimentale utilisée qu'au niveau des propriétés du matériau. Il apparaît clairement, à la vue de ces résultats, que la mesure de bruit, telle qu'elle est réalisée ici, n'est pas une mesure des propriétés électriques de "volume" du matériau. L'existence de ces deux niveaux de bruit montre que, pour le groupe "up" (au minimum), la mesure de bruit est dominée par des **effets de surface**. Cette constatation amène plusieurs questions:

Pour quelles raisons la mesure est-elle sensible aux effets de surface compte tenu de la méthode utilisée (quatre contacts)?

Dans quelle proportion le bruit de volume est-il "noyé" dans celui provenant de la surface et comment l'en extraire?

Comment peut-on expliquer que les deux faces d'un même film ne soient pas équivalentes du point de vue électrique?

Nous allons, dans le paragraphe suivant, tenter de donner des éléments de réponse à ces différentes questions à partir de l'étude des propriétés électriques des résistances de contact. En effet, dans la configuration de mesure utilisée, seules les résistances de contact sont dépendantes de l'état de surface du composite. Elles peuvent donc être pressenties comme étant à l'origine de la ségrégation de l'amplitude de bruit sous forme de deux groupes.

V.2 – Caractérisation des résistances de contact

Il ne s'agit pas, dans cette partie de décrire précisément les caractéristiques électroniques de la jonction polymère conducteur – or. Le but de la description qui suit est de donner des éléments d'information permettant d'interpréter les mesures de bruit sur les composites polymères conducteurs en identifiant les différentes sources possibles de bruit en 1/f en fonction des configurations de mesure utilisées.

V.2.a – Définitions et valeurs des résistances de contact

Nous appellerons résistance de contact, la résistance qui caractérise le contact dans son ensemble. L'état de surface du matériau composite est donc pris en compte dans l'évaluation de la résistance de contact.

Dans le laboratoire, on utilise de l'or pour réaliser les électrodes de mesure pour les échantillons polymères conjugués. Les pistes d'or, évaporées sous vide à la surface du matériau, ont des dimensions de $1 \times 2 \times 10^{-4}$ mm. Il est important de signaler que la frontière entre l'or des contacts et le matériau polymère est très bien définie, ceci a été observé par microscopie électronique. L'or ne pénètre pas dans le matériau composite. La résistance entre le fil d'or (cf. chapitre IV) et la piste d'or est toujours négligeable par rapport à la résistance piste d'or – composite polymère.

Nous avons vérifié que, quel que soit la face ("up" ou "down") sur laquelle ils ont été évaporés, les contacts présentent un comportement ohmique (valeur de la résistance indépendante du courant) sur les gammes de courant balayées pendant les mesures de bruit. Dans un premier temps, nous avons, à l'aide d'un modèle très simple, estimé la valeur des résistances de contact en fonction de la résistance d'échantillon. La Figure V.7 représente une

coupe de l'échantillon avec ses six électrodes de mesure (cf. chapitre IV). Nous avons réalisé des mesures quatre contacts et deux contacts sur les électrodes V_1-V_4 et V_2-V_3 ; c'est à dire :

- une mesure quatre contacts : injection du courant par les électrodes extérieures et mesure des différences de potentiel entre V_1 et V_4 (V_2 et V_3 respectivement).

On obtient : $R_{e14} = \frac{V_1 - V_4}{I}$ où R_{e14} (R_{e23}) est la résistance de l'échantillon entre les électrodes V_1 et V_4 (V_2 et V_3) (si les contacts sont idéaux).

- une mesure deux contacts : injection du courant par les contacts V_1 et V_4 (resp. V_2 et V_3) et mesure de la différence de potentiel entre V_1 et V_4 (resp. V_2 et V_3).

On obtient : $R_{e14} + R_{c1} + R_{c4} = \frac{V_1 - V_4}{I}$

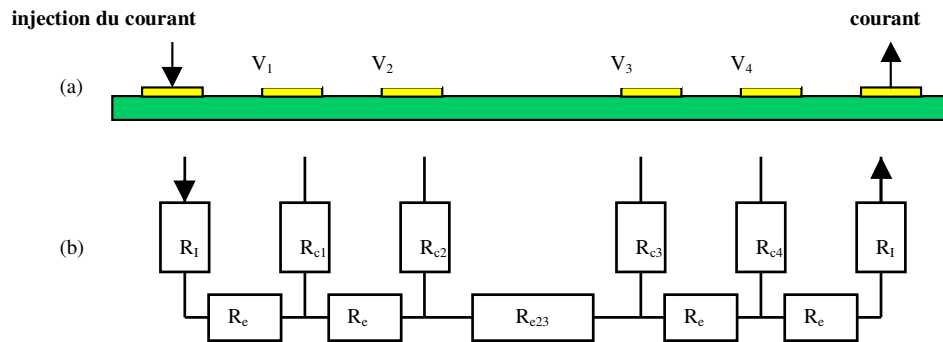
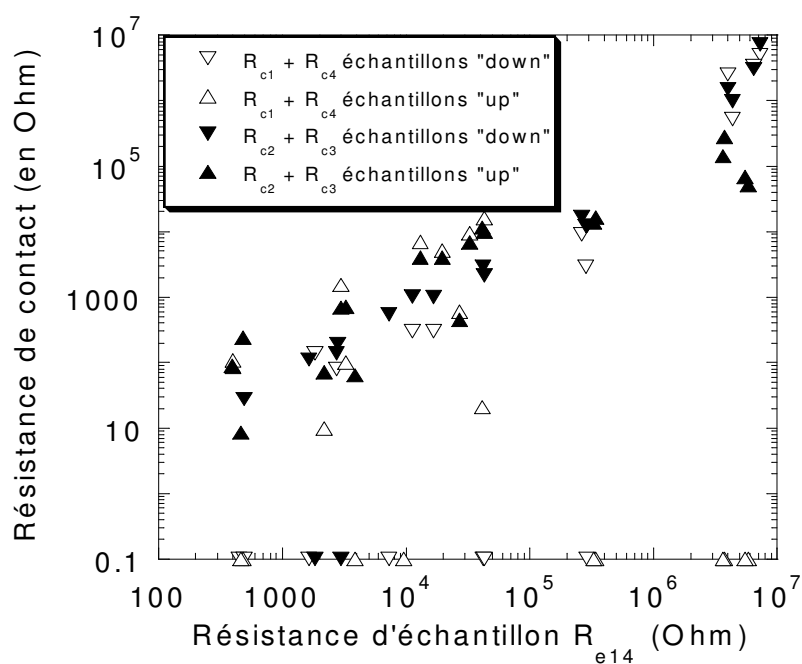


Figure V.7 : (a) Schéma représentant une coupe longitudinale de l'échantillon et de ses contacts électriques. (Sur ce schéma, les épaisseurs ne sont pas respectées par souci de clarté) (b) Schéma équivalent des résistances de contact et d'échantillon. Les électrodes V_1, V_2, V_3 et V_4 permettent la mesure des résistances $R_{e14} = R_{e23} + 2R_e$ et R_{e23} . Les résistances $R_{c1}, R_{c2}, R_{c3}, R_{c4}$ représentent les résistances de contact entre le composite et les électrodes d'injection du courant et de mesure de tension. Nous considérons que les résistances R_e sont toutes équivalentes dans la mesure où leurs valeurs exactes n'importent pas pour la discussion qui suit.

La soustraction des résultats obtenus à l'aide de ces deux méthodes permet d'estimer la valeur des résistances de contact $R_{c1} + R_{c4}$ ($R_{c2} + R_{c3}$ resp.). Les résultats de ces mesures sont présentés sur la Figure V.8

(a)



(b)

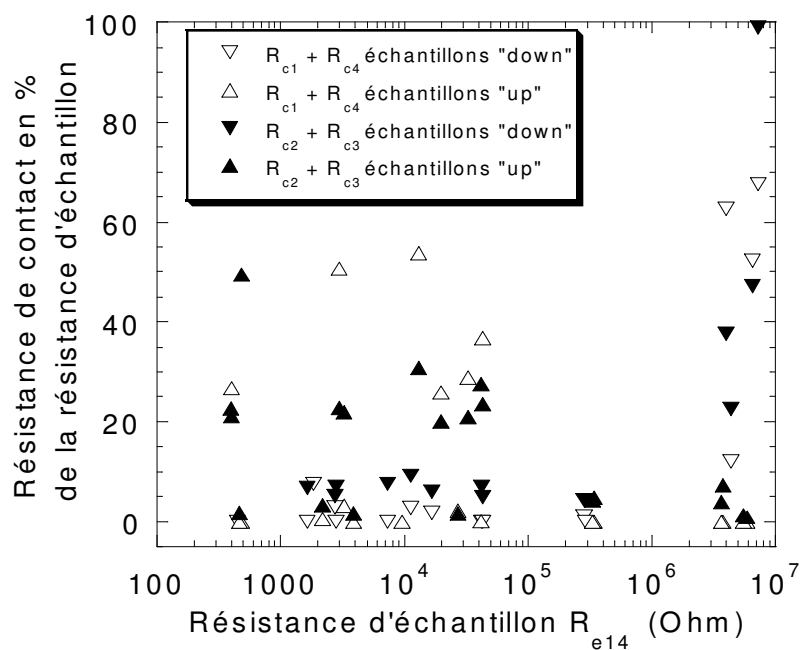


Figure V.8 : (a) Résistance de contact en fonction de la résistance d'échantillon. (Les résistances de contact ayant des valeurs nulles ont été mises égales à 0.1 pour une meilleur lisibilité). (b) Résistance de contact exprimée en pourcentage de la résistance d'échantillon en fonction de la résistance d'échantillon.

La majorité des résistances de contact augmente avec la résistance d'échantillon (Figure V.8), ceci est logique dans la mesure où le nombre de micro-contacts PANI-or diminue lorsque la concentration diminue. Certains échantillons, même fortement résistifs,

possèdent des résistances de contact nulles. La dispersion sur les valeurs de résistance de contact est plus importante pour le groupe "up" que pour le groupe "down". Le graphique de la Figure V.8 montre que les résistances de contact pour le groupe "down" ne dépassent jamais 10% de la valeur de la résistance d'échantillon alors que pour le groupe "up", elles semblent comprises entre 20% et 50% de la résistance d'échantillon. Pour les échantillons ayant une résistance proche de $3.10^5 \Omega$ (valeur correspondant à l'échantillon 0.2%), on observe que les résistances de contact pour les échantillons "up" et "down" deviennent équivalentes. Lorsque l'on se rapproche du seuil (échantillons 0.15% et 0.17%), les populations s'inversent : Les résistances de contact des échantillons "down" deviennent plus importantes que les résistances des échantillons "up". Ce "croisement" des populations "up" et "down" semble similaire (même gamme de concentration) à celui que l'on observe pour l'amplitude de bruit (Figure V.3).

Si l'on s'intéresse aux résistances de contact pour un même échantillon (même valeur de R_{e14} sur le graphique et comparaison entre triangle "vide" et triangle "plein"), on s'aperçoit qu'elles ne sont pas équivalentes; c'est à dire que deux contacts (R_{c1} et R_{c2} par exemple), séparés par une distance de deux millimètres, ne sont pas équivalents du point de vue électrique. On peut donc en conclure que les valeurs des résistances de contact ne dépendent pas uniquement du traitement global de la surface de l'échantillon (population "up" ou "down", par exemple ou condition d'évaporation des contacts...). Les résistances de contact semblent dépendre des propriétés locales (surface d'un contact au maximum) de la surface du matériau composite (défauts, impuretés, inhomogénéités de concentration en surface...).

V.2.b – Bruit des résistances de contact, comparaison des mesures à deux et quatre contacts

Nous venons de voir que les résistances de contact peuvent être importantes par rapport à la résistance des échantillons mais nous n'avons aucune information concernant le bruit qui peut être généré au niveau de ces contacts. Pour ce faire, nous avons, de la même manière que pour la résistance, réalisé des mesures de bruit à deux ou quatre contacts. Le principe est le suivant :

- Mesure quatre contacts : on injecte le courant par les contacts extérieurs et on mesure le bruit entre les contacts V_1 et V_4 . On réalise ainsi une mesure dans laquelle le bruit généré au niveau des contacts permettant l'injection du courant est fortement atténué (voir supprimé) si l'impédance de la source est importante par rapport à l'impédance d'échantillon (cf. chapitre IV). On a alors, avec les

notations de la Figure V.7 et en négligeant le bruit thermique des résistances de contact R_{c1} et R_{c4} :

$$S_{V_{total}-4c} = \left(S_{V_{Re23}} + 2S_{V_{Re}} \right) \left(\frac{R_s + 2R_e + 2R_l}{\sum R} \right)^2 + \left(\frac{R_{e23} + 2R_e}{\sum R} \right)^2 \left(S_{V_{Rs}} + 2S_{V_{RI}} + 2S_{V_{Re}} \right) \quad (V.1)$$

- Mesure deux contacts : on injecte le courant par les contacts V_1 et V_4 et on mesure le bruit sur ces mêmes contacts. Le bruit mesuré est :

$$S_{V_{total}-2c} = \left(S_{V_{Re23}} + 2S_{V_{Re}} + S_{V_{Rc1}} + S_{V_{Rc4}} \right) \left(\frac{R_s}{\sum R} \right)^2 + \left(\frac{R_{e23} + 2R_e + R_{c1} + R_{c4}}{\sum R} \right)^2 \left(S_{V_{Rs}} \right) \quad (V.2)$$

Si on considère que $R_s \approx \sum R$, on obtient pour $S_{V_{total}-4c}$ et $S_{V_{total}-2c}$:

$$S_{V_{total}-4c} = S_{V_{Re23}} + 2S_{V_{Re}} \quad (V.3)$$

et

$$S_{V_{total}-2c} = S_{V_{Re23}} + 2S_{V_{Re}} + S_{V_{Rc1}} + S_{V_{Rc4}} \quad (V.4)$$

La comparaison des mesures deux contacts et quatre contacts permet donc d'estimer l'amplitude de bruit produite au niveau des contacts.

Nous avons, pour plusieurs échantillons de concentrations différentes, mesuré le bruit avec la méthode deux contacts. La Figure V.9 représente le résultat de cette mesure pour l'échantillon 0.2% en fonction du courant appliqué. Le comportement observé pour tous les échantillons est similaire à celui présenté sur la Figure V.9. Les densités spectrales, mesurées avec la méthode deux contacts, montrent un bruit en $1/f^\alpha$ avec $\alpha = 1 \pm 0.1$ (on ne peut donc pas faire de différence entre une mesure deux ou quatre contacts à partir de la forme du spectre).

Pour les échantillons du groupe "down", on n'observe pas de différence entre la mesure deux contacts et quatre contacts. On peut donc en déduire (équations V.3 et V.4) que $S_{V_{Rc1}} + S_{V_{Rc4}} \approx 0$. En revanche pour les échantillons du groupe "up", on observe, en moyenne, un facteur dix entre les mesures réalisées avec quatre contacts et celles réalisées avec 2 contacts. Les résistances de contacts pour les échantillons du groupe "up" présentent donc, proportionnellement, un bruit plus important que celui du groupe "down".

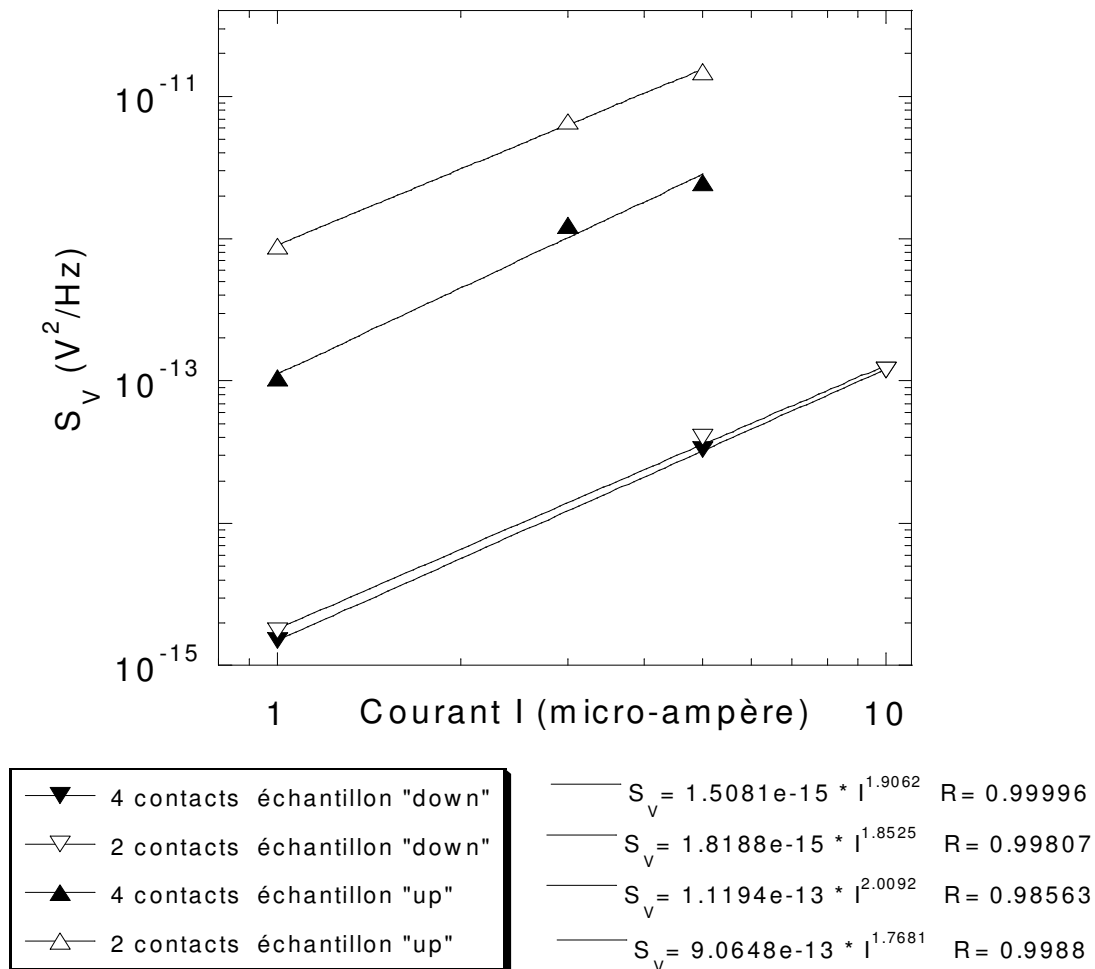


Figure V.9 : Densité spectrale de bruit mesurée avec les méthodes quatre contacts et deux contacts en fonction du courant pour les échantillons 0.2% "up" et "down". En abscisse nous avons placé le courant parce que c'est un paramètre indépendant des valeurs de résistances de contact (contrairement à la tension).

Il est important de remarquer que les densités spectrales des échantillons "up" obtenues avec la méthode deux contacts présentent une dépendance quadratique avec la tension appliquée. Cette dépendance montre que le bruit généré aux bornes d'un contact est un bruit de résistance. **Il est donc, à priori, impossible de faire la distinction entre une mesure de volume concernant l'échantillon et une mesure de "surface" concernant l'interface or-échantillon par cette méthode.**

V.2.c – Discussion et hypothèses

Nous avons montré dans les paragraphes précédents que :

- les valeurs des **résistances de contact** évoluent avec la **résistance d'échantillon**

- en moyenne les **résistances de contact** pour les échantillons "up" sont **plus importantes** que pour les échantillons "down" (inversion pour les concentrations inférieures à 0.2%)
- leurs **valeurs dépendent de la zone de contact** (surface sous la piste d'or) et ne sont pas uniquement le reflet du traitement global de la surface.

Dans un deuxième temps, nous avons montré que, pour les échantillons "up", les **résistances de contact** génèrent du **bruit en 1/f** dont les caractéristiques sont **indiscernables** de celles obtenues avec la méthode quatre contacts (densité spectrale en fonction de la fréquence et du courant appliqué).

Pour le moment, nous n'avons fait aucune hypothèse concernant l'origine de la séparation, sous forme de deux groupes, de l'amplitude de bruit en fonction de la face sur laquelle les contacts sont déposés. A partir des informations obtenues sur les résistances de contact, nous allons étudier deux hypothèses différentes :

- la différence entre les faces "up" et "down" est due au bruit généré aux bornes des contacts servant à l'injection du courant. Pour les échantillons "up" ce bruit est très important et pour les échantillons "down", il est négligeable.
- dans la mesure quatre contacts, les électrodes d'or, servant à la mesure de tension, dérivent du courant. L'échantillon est, en quelque sorte, court-circuité par les électrodes d'or et une partie non négligeable du courant total passe dans les contacts (Figure V.10). Le courant, ainsi dérivé, révèle les fluctuations de résistance des contacts. Pour les échantillons "up" cet effet est plus important que pour les échantillons "down".

Compte tenu de l'impédance de la source de courant (représentée par R_s dans l'équation V.1 et V.2), il n'est pas possible d'expliquer le niveau de bruit très élevé des échantillons "up" par rapport aux échantillons "down" en disant qu'il provient des contacts servant à l'injection du courant (équation V.2). Si l'on utilise les notations suivantes (équivalente aux équations V.1 et V.2, si on suppose que $S_{V_{RI}} = S_{V_{Rc1,4}}$) :

$$S_{V_{total-4c-down}} = \left(S_{V_{Re23}} + 2S_{V_{Re}} \right) \left(\frac{R_s + 2R_e + 2R_l}{\sum R} \right)^2 + \left(\frac{R_{e23} + 2R_e}{\sum R} \right)^2 \left(S_{V_{Rs}} + 2S_{V_{RI-down}} + 2S_{V_{Re}} \right)$$

$$S_{V_{total-4c-up}} = \left(S_{V_{Re23}} + 2S_{V_{Re}} \right) \left(\frac{R_s + 2R_e + 2R_l}{\sum R} \right)^2 + \left(\frac{R_{e23} + 2R_e}{\sum R} \right)^2 \left(S_{V_{Rs}} + 2S_{V_{RI-up}} + 2S_{V_{Re}} \right)$$

$$S_{V_{total}-2c-up} = S_{V_{Re23}} + 2S_{V_{Re}} + 2S_{V_{RI-up}}$$

$$S_{V_{total}-2c-down} = S_{V_{Re23}} + 2S_{V_{Re}} + 2S_{V_{RI-down}}$$

et que l'on considère que

$$\left(\frac{R_{e23} + 2R_e}{\sum R} \right)^2$$

est de l'ordre de 10^{-4} (dans le cas le plus défavorable i.e le cas où l'impédance d'échantillon est proche de 10^6), et donc que

$$\left(\frac{R_s + 2R_e + 2R_l}{\sum R} \right)^2 \approx 1, \text{ il faut que}$$

$$2S_{V_{RI-up}} \approx 10^6 \left(S_{V_{Re23}} + 2S_{V_{Re}} \right)$$

pour que l'on obtienne :

$$S_{V_{total}-4c-up} \approx 100 \cdot S_{V_{total}-4c-down} \text{ (Figure V.9).}$$

Dans le cas de la mesure deux contacts, nous avons vu que :

$$S_{V_{total}-2c-up} \approx 10 \cdot S_{V_{total}-4c-up} \approx 10^3 S_{V_{total}-4c-down} \approx 10^3 \left(S_{V_{Re23}} + 2S_{V_{Re}} \right) \text{ (Figure V.9),}$$

ce qui est totalement incompatible avec :

$$2S_{V_{RI-up}} \approx 10^6 \left(S_{V_{Re23}} + 2S_{V_{Re}} \right)$$

parce que dans ce cas là, on doit avoir :

$$S_{V_{total}-2c-up} = S_{V_{Re23}} + 2S_{V_{Re}} + 2S_{V_{RI-up}} \approx 10^6 \left(S_{V_{Re23}} + 2S_{V_{Re}} \right).$$

La différence d'amplitude de bruit entre les mesures quatre contacts et deux contacts n'est donc pas suffisamment importante pour que le bruit généré au niveau des contacts d'injection du courant (pendant une mesure quatre contacts) soit responsable de la différence entre le groupe "up" et "down".

Il semble que la seule hypothèse valable soit celle où les contacts de mesure de tension dérivent du courant (Figure V.10). Il est important de préciser que l'impédance d'entrée du voltmètre est très supérieure aux impédances d'échantillons (facteur 10^6 dans le cas le plus défavorable). Il n'y a donc aucun courant qui passe par les contacts de mesure de tension et qui se referme par le voltmètre.

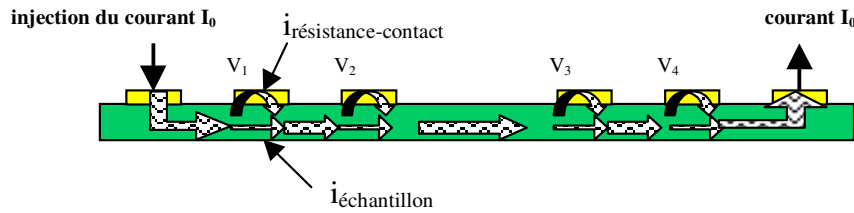


Figure V.10 : Schéma représentant une coupe longitudinale d'un échantillon où les contacts " court-circuitent " l'échantillon. Le courant total, I_0 , est divisé, au niveau du contact, sous forme de deux contributions :

$i_{\text{résistance contact}}$ et $i_{\text{échantillon}}$.

La largeur, relativement importante, des contacts par rapport aux dimensions du composite rend tout à fait plausible l'hypothèse de court –circuit de l'échantillon (cf. chapitre IV). Les lignes de courant (et de champ électrique) dans le matériau sont modifiées par la présence des contacts et cette modification est probablement dépendante de la proximité au seuil de percolation. La Figure V.11 représente une vue "d'artiste" de ce que pourrait être un contact composite polymère conducteur – or. Le caractère composite du matériau entraîne que la surface "utile" de contact électrique est beaucoup plus petite que la surface apparente du contact. La "densité de contact PANI – or" par unité de surface est d'autant plus faible que l'on est proche du seuil de percolation. Pour augmenter le nombre de contacts électriques PANI – or, il faut donc que les pistes d'or possèdent une surface importante; à partir d'une certaine taille, cette surface pose le problème du court circuit de l'échantillon. La zone située sous le contact est donc particulièrement hétérogène ce qui est propice à la génération de bruit en $1/f$.

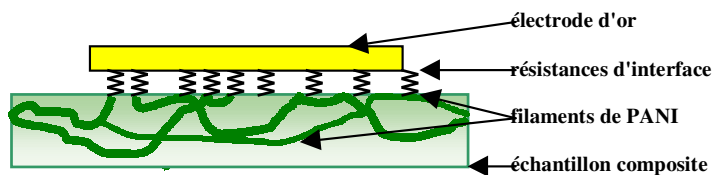


Figure V.11 : Schéma représentant une vue "d'artiste" d'un contact composite polymère conducteur – or. (Les dimensions relatives ne sont pas respectées)

Il est très difficile, de décrire, de manière quantitative la proportion de courant qui est dérivée dans les pistes d'or. Cette proportion n'est pas uniquement fonction du rapport entre la résistance du contact (telle qu'elle a été mesurée précédemment) et la résistance d'échantillon (image de résistance en parallèle), elle dépend aussi du nombre de contacts électriques entre

l'or et la PANI. En effet, on peut imaginer le cas extrême où il existe un seul lien de faible résistance entre un brin de PANI et l'or du contact, dans ce cas l'échantillon ne pourra pas être court-circuité alors que la résistance du contact pourra être relativement faible. La seule connaissance de la valeur de la résistance de contact est donc insuffisante pour déterminer si un contact court-circuite l'échantillon. Le nombre de contacts PANI-or (par piste d'or) est fonction de l'état de surface du composite, de la qualité de la dispersion de PANI proche des surfaces et de la concentration en PANI.

Vandamme [1] souligne la complexité de la suppression du bruit de contact y compris pour une mesure 4 contacts. Par ailleurs, l'évaluation de l'amplitude de bruit (supposé en $1/f$) en fonction de la géométrie pour un contact "multispot" a été réalisée il y a longtemps [2]. Dans ce calcul, il s'agissait d'un contact métallique sur un semi-conducteur supposé homogène, la surface métallique étant constituée de nombreux petits disques de rayon et distance respectives variables. Cette description est relativement proche (qualitativement) de celle que nous pourrions faire pour nos contacts, bien que, dans notre cas la nature de l'interface est évidemment plus désordonnée et hétérogène que dans ce modèle.

Dans notre configuration rectangulaire, le bruit mesuré entre deux contacts (V_2, V_3 par exemple) est la somme :

- du bruit ($S_{V_{Re23}}$) provenant de l'échantillon, traversé par la totalité du courant (I_0)
- du bruit engendré aux bornes des contacts de mesure de tension (V_2, V_3) dans lesquels une partie seulement du courant passe ($i_{résistance\ contact}$)

La mesure quatre contacts n'est donc plus, dans ce cas, suffisante pour s'affranchir du bruit provenant de l'interface composite – or. La différence entre une mesure quatre contacts et deux contacts devient donc beaucoup moins importante. Elle est fonction de la proportion de courant qui passe dans les électrodes de mesure de tension.

Avec cette hypothèse, on peut expliquer la différence d'amplitude de bruit entre échantillons "up" et "down" de la manière suivante :

Dans tous les échantillons ("up" et "down"), les lignes de courant sont modifiées par la présence des contacts en or. Une certaine quantité de courant passe dans les contacts et "court-circuite" l'échantillon. Cette quantité de courant dépend des caractéristiques de l'interface or-

échantillon mais rien ne permet de dire qu'elle est différente pour les échantillons "up" et "down". En revanche, le bruit (pour un même courant) généré au niveau des résistances de contact pour les échantillons "up" est beaucoup plus important que celui généré par les résistances de contact des échantillons "down". La mesure, telle qu'elle est réalisée ici, prend donc en compte les propriétés de surface du composite polymère.

Pour s'affranchir de ces effets indésirables, il est nécessaire de réduire la surface des contacts, l'idéal étant d'obtenir un contact ponctuel et de réaliser une mesure quatre pointes en ligne. L'utilisation de cette méthode dans le cadre d'une mesure de bruit est impossible parce que la diminution de la surface de contact entraîne une forte augmentation de la résistance de contact et donc du niveau de bruit thermique.

Nous avons tenté d'éliminer le bruit engendré au niveau des contacts en réalisant des mesures par corrélation (utilisation des échantillons en configuration six contacts). L'idée est la suivante (Figure V.12) : De manière simultanée, on enregistre les fluctuations entre les contacts ($V_1 - V_3$) et ($V_2 - V_4$) puis on réalise un calcul de corrélation entre ces quantités. Toutes les méthodes de corrélation sont employées pour s'affranchir des signaux non corrélés. Dans notre cas, l'effet traditionnel sur les éléments de circuit (amplificateurs) est visible (lorsque le bruit mesuré est faible), mais l'effet sur la zone de contact n'est pas celui attendu : l'hypothèse initiale ne considérait pas le court circuit de l'échantillon par la piste d'or et dans l'image présentée ici une part des résistances de contacts R_{c2} et R_{c3} apparaît dans le signal de corrélation. Cette méthode n'a donc pas permis d'éliminer le bruit provenant des résistances de contact.

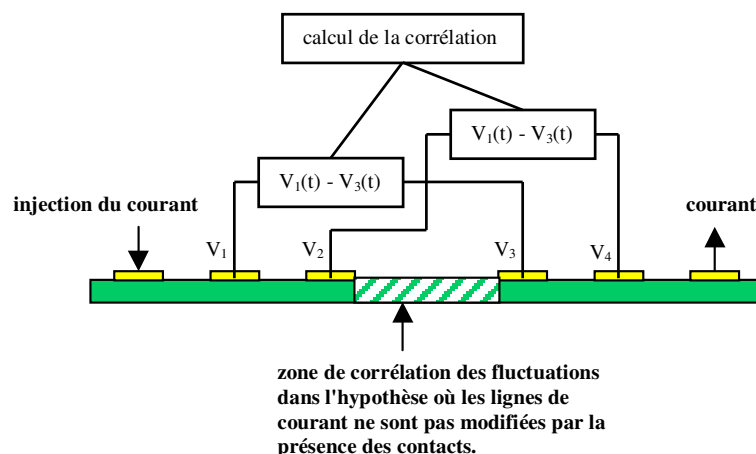


Figure V.12 : Schéma représentant le principe de la mesure de corrélation.

V.3 – Modifications de la forme de l'échantillon et influence sur la mesure de bruit

Dans ce paragraphe, nous allons décrire les modifications que nous avons réalisées sur la géométrie des échantillons et leur influence sur l'amplitude de bruit mesurée.

V.3.a – Les échantillons " π "

L'objectif de la modification de la géométrie des échantillons est de placer les électrodes en dehors des lignes de courant pour éviter tout risque de court – circuit de l'échantillon. Il existe deux méthodes différentes pour réaliser ce type de contact. La première, qui est celle que nous avons choisie, est représentée sur la figure V.13, la deuxième consiste à fabriquer l'échantillon sous forme d'un pont de Wheatstone. Une représentation de cette géométrie peut être trouvée en [3]. La configuration sous forme de pont de Wheatstone est doublement intéressante, elle permet : d'éloigner les contacts des lignes de courant et d'éliminer le bruit provenant de la source de courant. Il est, malheureusement, très difficile d'obtenir un échantillon, de faible dimension (amplitude de bruit inversement proportionnel au volume), possédant cette géométrie. Les échantillons de Bruschi *et al.* [4] sont obtenus par polymérisation électrochimique sur des électrodes prédécoupées selon la géométrie du pont.

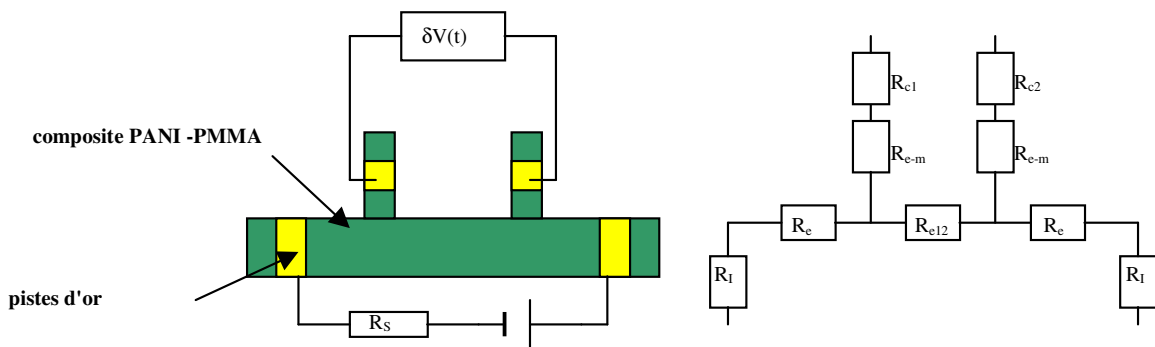


Figure V.13 : Schéma représentant la géométrie d'un échantillon π . L'injection du courant se fait par les pistes extérieures et la mesure de tension à partir des "branches" de l'échantillon. Les résistances R_i et $R_{c1,2}$ représentent les résistances de contacts aux points d'injection du courant et aux points de mesure de tension. R_{e12} est la résistance d'échantillon pour la partie entre les points de mesure, R_e est la résistance moyenne entre les points d'injection du courant et de mesure et R_{e-m} est la résistance moyenne correspondant aux "branches" de l'échantillon.

Nous avons donc donné aux échantillons la forme représentée sur la Figure V.13. Cette découpe, que nous appellerons découpe " π " dans la suite du manuscrit, permet d'éloigner les contacts électriques de mesure de tension des lignes de champ tout en conservant une surface de contact polymère composite – or suffisamment importante pour

minimiser la valeur des résistances de contact. Dans cette géométrie, l'équation de bruit s'écrit (en considérant que l'impédance de la source de courant est infinie) :

$$S_{V-\pi} = S_{V_{\text{Re12}}} + 4kT(R_{c1} + R_{c2} + 2R_{e-m})$$

où R_{e-m} est la résistance moyenne des "branches" de mesure de tension.

La principale difficulté, en dehors de celle qui consiste à découper les échantillons tout en leur donnant une taille minimum, est de donner aux "branches" de mesure de tension les dimensions adéquates. Ces dimensions sont le résultat du compromis entre :

- une largeur minimum et une longueur suffisamment importante pour réduire l'influence sur les lignes de courant
- une surface de piste maximum pour minimiser la résistance de contact
- un bruit thermique faible donc une résistance totale faible

Les dimensions que nous avons choisies sont :

- pour les "branches" de mesure de tension, une largeur de 1mm, une longueur de 1.5mm et un espacement de 4 mm.
- pour l'échantillon, les dimensions sont 12x2x0.05mm (épaisseur=50 ± 10 μm).

Pour réaliser des mesures dans cette nouvelle configuration, nous avons modifié la cellule porte échantillon. Les fils d'or ont été remplacés par des pointes de contact munies de ressort (Figure V.14).

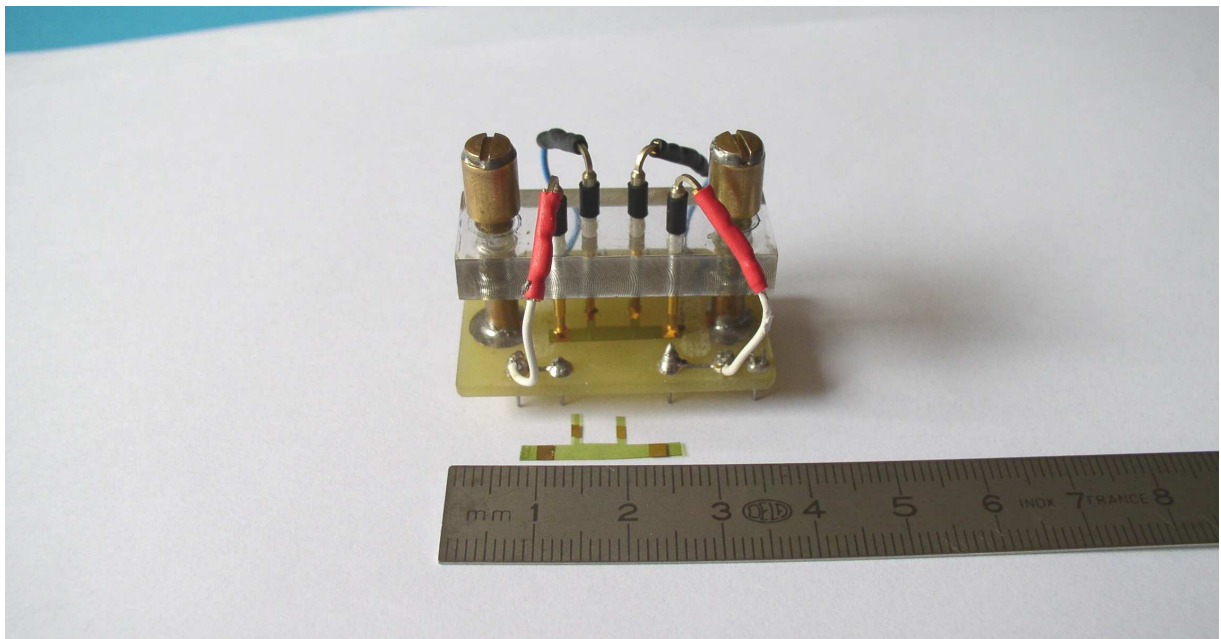


Figure V.14 : Photo de la cellule de mesure et d'un échantillon dans la configuration π .

V.3.b – Mesures de bruit sur des échantillons " π "

Nous avons réalisé une deuxième campagne de mesures en utilisant des échantillons " π ". Le protocole de mesure utilisé est le même que celui qui a été décrit en V.1.a.

Les échantillons utilisés pour cette nouvelle géométrie ne font, malheureusement, pas partie de la même série que ceux dont les résultats ont été présentés dans le paragraphe précédent. Les nouveaux films proviennent des mêmes mélanges de solution mais de nouveaux dépôts ont été nécessaires. Il faut donc être prudent dans la comparaison quantitative des niveaux de bruit obtenus avec ces deux géométries.

Les caractéristiques détaillées du signal de bruit seront décrites dans le chapitre suivant. Dans cette partie, nous nous intéressons uniquement à l'influence de la géométrie des échantillons sur l'amplitude de bruit en fonction de la face sur laquelle les pistes sont déposées.

La Figure V.15 présente la densité spectrale de bruit en fonction de la proximité au seuil de percolation pour des échantillons " π " appartenant aux groupes "up" et "down". Ces résultats montrent que l'amplitude de bruit est indépendante de la face sur laquelle la mesure est réalisée. Certains points sont distingués sur la Figure V.15 (cercle vide), la raison en sera explicitée au chapitre VI.

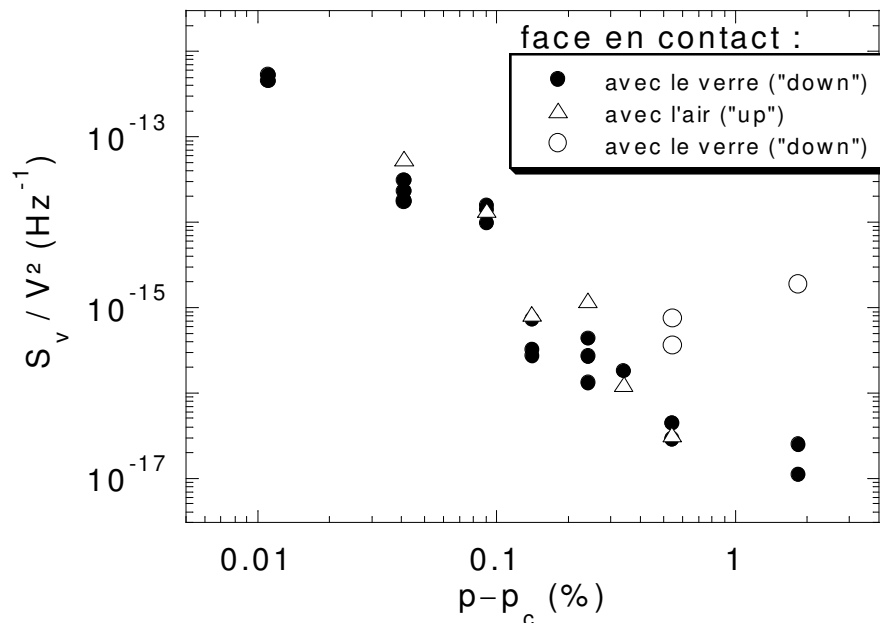


Figure V.15: Densité spectrale de bruit en fonction de la proximité au seuil de percolation pour les échantillons " π ".

Nous avons réalisé des comparaisons entre des mesures à deux et quatre contacts sur les échantillons " π ". Pour les mesures deux contacts, les fluctuations de tension sont enregistrées au niveau des pistes d'injection du courant (pistes extérieures). Nous présentons sur la Figure V.16 un exemple de ces résultats (échantillons 0.3%).

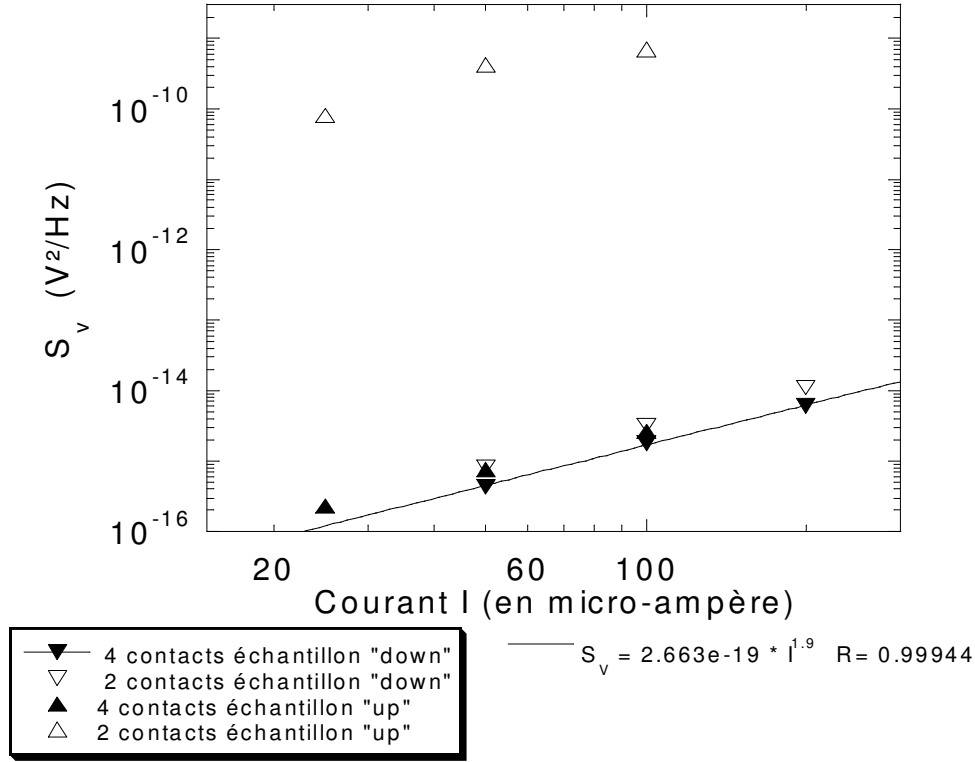


Figure V.16 : Densité spectrale de bruit en fonction de la tension pour des échantillons 0.3% "up" et "down" mesurée en deux et quatre contacts.

Ces mesures montrent, de nouveau, que les amplitudes de bruit enregistrées avec deux ou quatre contacts sur les échantillons "down" sont les mêmes et qu'il n'y a plus de différence visible entre des mesures quatre contacts réalisées sur des échantillons "up" ou "down". En revanche, pour les échantillons "up", on observe, en moyenne, un facteur 10^5 sur les amplitudes de bruit entre des mesures quatre contacts et deux contacts. Cette différence est beaucoup plus importante que dans le cas des échantillons quatre contacts "classiques". On obtient (en négligeant le bruit thermique des branches de mesure de tension et en considérant que $R_S \approx \sum R$) :

$$S_{V-\pi-4c} = S_{V_{Re12}} \quad \text{pour la mesure quatre contacts}$$

et

$$S_{V-\pi-2c} = S_{V_{Re12}} + 2S_{V_{RI}} \quad \text{pour la mesure deux contacts}$$

La différence entre ces deux quantités permet d'estimer l'amplitude de bruit générée au niveau des contacts d'injection du courant : $S_{V_{RI-up}} \approx 10^5 S_{V_{Rel2}}$

Le bruit des contacts est donc particulièrement important par rapport à celui des échantillons.

V.3.c – Conclusion

Les conclusions que l'on peut tirer de ces informations sont de deux natures : certaines concernent la méthode de mesure et notamment, l'influence de la géométrie des échantillons sur le niveau de bruit et d'autres concernent les matériaux composites PANI/PMMA.

La méthode de mesure

Il apparaît très clairement que la qualité des contacts électriques est un paramètre particulièrement important dans le cadre d'une mesure de bruit. De manière générale, pour les échantillons composites, la faible quantité d'éléments conducteurs dilués dans la matrice isolante impose une surface de contact importante pour limiter les résistances de contact et ainsi minimiser le bruit thermique de contact. Cette importante surface de contact pose le problème de la géométrie des échantillons et de la position des contacts par rapport aux lignes de champ électrique.

Dans les matériaux composites, le caractère désordonné du réseau conducteur est particulièrement propice à la génération d'un important bruit au niveau de l'interface composite-métal. Les propriétés de ce bruit d'interface (allure du spectre, dépendance avec la tension) sont les mêmes que celles que l'on attend pour le matériau composite. Il est donc très difficile d'identifier clairement l'origine du bruit enregistré (bruit de volume ou bruit d'interface) d'autant plus que les propriétés électriques de l'interface or-composite évoluent en même temps que celles du réseau conducteur.

La géométrie des échantillons et des contacts est donc un paramètre important à prendre en compte dans l'interprétation des résultats de mesure de bruit. Il apparaît, compte tenu des observations que nous avons faites, particulièrement hasardeux de réaliser sur des échantillons composites des mesures de bruit avec deux contacts.

Composite PANI/PMMA

La distinction entre les deux groupes d'échantillons "up" et "down", bien qu'elle soit le résultat d'une méthode de mesure non appropriée, est une information nouvelle. Il n'avait,

jusqu'alors, jamais été observé, de manière expérimentale, de différence du point de vue électrique entre les deux faces d'un même film composite. Les conductivités mesurées sur une face ou l'autre sont les mêmes.

Les résultats des mesures de bruit montrent, de manière incontestable, que les deux surfaces ne sont pas équivalentes électriquement. Il existe de nombreuses hypothèses qui permettraient d'expliquer cette observation :

Est-ce le reflet d'hétérogénéités macroscopiques au sein du volume de l'échantillon ou la conséquence d'un état de surface différent ?

La notion de surface pour un système polymère n'est pas aussi claire que pour un solide cristallin, elle représente ici une taille inférieure à 10 nm (zone d'analyse de la spectroscopie de photoélectron X (XPS)). Les études effectuées sur ce type de matériau permettent de dire qu'en général :

- Il n'existe pas de forte ségrégation de phase macroscopique notamment selon l'épaisseur du film : une forte déplétion en PANI dans une couche du film, qu'elle se trouve en surface ou au cœur, créerait une forte anisotropie de conductivité entre une mesure longitudinale (celle utilisée ici) et une mesure "sandwich" (dans l'épaisseur du film). Ceci n'est jamais apparu dans les tests faits avec différentes concentrations en PANI. On observe au maximum un rapport 3, la conductivité longitudinale étant systématiquement plus élevée.
- L'observation en microscopie électronique à transmission sur des coupes transversales a confirmé cela [5][6]. Même si la microstructure semble varier avec le type de matrice isolante, l'échelle de la ségrégation de phase est confinée en dessous du μm . Les mélanges avec le PMMA apparaissent plus isotropes que ceux avec l'acétate de cellulose dans lesquels un alignement préférentiel des amas de PANI dans le plan du film est observé sans que cela ne se traduise par une plus forte anisotropie électrique à l'échelle centimétrique des échantillons.
- L'équivalence des valeurs de résistance quelle que soit la face sur laquelle sont déposés les contacts suggère que toute l'épaisseur du film est sondée par les lignes de courant. Même s'il existe une modulation de concentration dans l'épaisseur (ce qui est tout à fait compatible avec la thermodynamique des mélanges dans le cas de films minces) et que l'on imagine l'échantillon comme étant constitué de couches de conductivité différentes, celles-ci sont alors parcourues en parallèle dans la mesure longitudinale, que la mesure soit réalisée sur une face ou sur l'autre (voire même, sur les deux en même temps).

- L'origine d'une possible stratification se trouve dans le processus d'évaporation du solvant, fondamentalement anisotrope puisqu'il n'est libre de s'échapper que par la face à l'air ("up") et que la source de chaleur (plaque chauffante) est sous la lame de verre (face "down"). Dans les échantillons où la matrice polymère est l'acétate de cellulose, l'observation au microscope électronique à balayage de la tranche d'échantillons cryofracturés montre la présence de "canaux d'évaporation du solvant" [5].
- Les phénomènes relevant de "l'état de surface" proviennent de la différence de tension de surface entre PANI et PMMA qui fait que la composition du mélange peut différer à l'interface avec l'air, le verre et dans le volume. Il n'existe pas à notre connaissance d'étude de la thermodynamique des mélanges à base de PANI, ou de polymères conducteurs. La seule mesure de tension de surface de la polyaniline (dopée HCl) [7] donne $\gamma_s \approx 70 \text{ mN m}^{-1}$, ce qui est nettement plus élevé que les polymères traditionnels : $\gamma_s \approx 40 \text{ mN m}^{-1}$ pour le PMMA. Il est très difficile d'estimer la validité de cette mesure. Puisque PANI dopée est un sel d'éméraldine, et qu'avec certains dopants elle possède un comportement de métal, on peut s'attendre à une valeur intrinsèque beaucoup plus élevée [8]. D'autre part, 70 mN m^{-1} est à peu près la valeur de l'eau ; cette mesure reflète peut-être l'adsorption de l'eau sur les particules de PANI. Inversement, la considération de la solubilité moléculaire de la polyaniline dans certains solvants organiques, imposerait que γ_s reste limitée en deçà de 50 mN m^{-1} [9]. Mais le débat sur l'état de PANI dans ses solvants : solution ou dispersion ? n'est pas tranché. L'observation en coupe (TEM) ne montre pas de modification notable du contraste en surface du film. En revanche, la microscopie à force atomique permet de comparer la nature de la dispersion en surface et dans le volume. Sur les mélanges PANI - Acétate de cellulose, il a été observé [6] que les amas de PANI étaient plus gros, moins ramifiés, en surface qu'en volume.
- Chimiquement, il est possible d'analyser la composition de surface par XPS. Ceci a été réalisé sur un échantillon de concentration 4% sur les deux faces. Les spectres sont présentés sur la Figure V.17. La difficulté dans cette expérience provient de la faible quantité de PANI; les éléments spécifiques sont l'azote du squelette conjugué et le soufre du dopant CSA. Il apparaît clairement que le seuil de détection n'est pas atteint sur la face "up" contrairement à la face "down" pour laquelle l'azote et le soufre apparaissent.

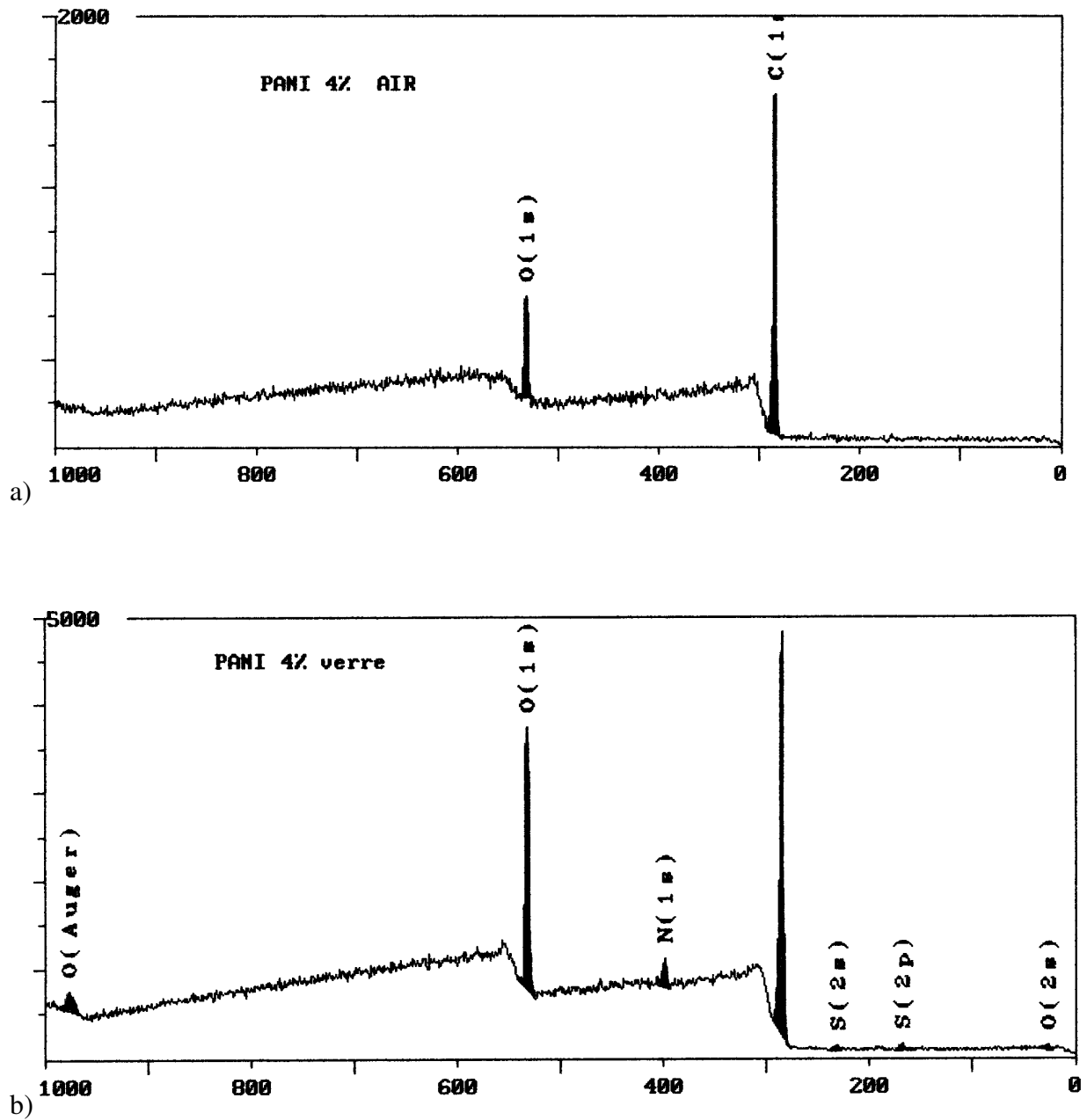


Figure V.17 : Spectres XPS d'un échantillon 4% sur la face "up" (a) et sur la face "down" (b)
L'axe des énergies est en eV.

Références

- [1] L. K. J. Vandamme and G. Trefan, *IEE Proc.-Circ. Dev. Syst.*, **149** (2002), 3-12.
- [2] L. K. J. Vandamme and P. P. Tijburg, *J. Appl. Phys.*, **47** (1976), 2056-2058.
- [3] P. Bruschi, A. Nannini, D. Navarrini, and M. Piotto, *Fluct. Noise Lett.*, **2** (2002), R1-R11.
- [4] P. Bruschi and A. Nannini, *J. Appl. Phys.*, **80** (1996), 2279-2284.
P. Bruschi, A. Nannini, G. Serra, and E. Stussi, *Thin Solid Films*, **289** (1996), 242-249.
- [5] Y. Cheguettine, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble (1999).
- [6] J. Planès, Y. Samson, and Y. Cheguettine, *Appl. Phys. Lett.*, **75** (1999), 1395.
- [7] B. Wessling, *Synth. Met*, **41** (1991), 907-910.
- [8] B. Wessling, in *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*, H. S. Nalwa, Ed. (Academic Press, San Diego, 2000), vol 5, 501-575.
- [9] L. W. Shacklette and C. Han, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **328** (1994), 157.

Chapitre VI – Mesure de bruit sur les composites PANI-PMMA

Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons les résultats des mesures de bruit réalisées sur des échantillons composites PANI-PMMA possédant la géométrie " π " décrite dans le chapitre précédent. Nous montrons que l'interprétation de ces résultats est particulièrement délicate compte tenu de l'extrême sensibilité de l'amplitude de bruit aux défauts présents dans le matériau.

Dans la deuxième partie, nous discutons des principaux résultats de la littérature concernant des mesures de bruit sur des échantillons composites 3 D. Une comparaison est faite avec ceux obtenus sur les composites polymères.

VI.1 – Résultats expérimentaux

VI.1.a – Vérification de la loi de Hooge

i) Dépendance de l'amplitude de bruit avec la fréquence

Le protocole de mesure utilisé est identique à celui décrit dans le chapitre précédent. Plusieurs échantillons, dans chaque concentration de la gamme étudiée, sont testés. Ceci permet d'estimer l'incertitude maximum sur l'amplitude de bruit pour une concentration donnée.

Les spectres de bruit enregistrés dans cette configuration (Figures V.13 et V.14) sont plus contaminés par les perturbations électromagnétiques extérieures. Tous les spectres présentés dans cette partie présentent des pics de bruit harmonique de 50 Hz (ces pics ont été retirés sur les figures) et le niveau de bruit minimum est, en moyenne, plus élevé que celui mesuré sur les échantillons rectangulaires. Cette différence est le résultat de l'augmentation du bruit thermique d'échantillon (impédance des branches de mesure de tension, chapitre V) et de la longueur des fils utilisés pour la mesure de tension (Figure V.14) qui entraînent un effet d'antenne électromagnétique plus important que dans la configuration rectangulaire.

Dans cette nouvelle configuration, les spectres ont été enregistrés entre 10 Hz et 2500 Hz. La Figure VI.1 représente la densité spectrale de bruit en fonction de la fréquence pour

quatre échantillons de concentrations différentes. Les spectres présentent un bruit en $1/f^\alpha$ avec $\alpha=1\pm0.1$ pour toutes les concentrations et indépendamment du courant utilisé. Pour les échantillons proches du seuil de percolation la plage de fréquence sur laquelle le bruit est en $1/f$ correspond à la plage de mesure (10 Hz – 2500 Hz) alors que pour les échantillons faiblement résistifs (loin du seuil), elle va de 10 Hz à 800-1000 Hz. La diminution de cette gamme de fréquence est le résultat de l'augmentation du bruit thermique et du bruit instrumental qui perturbe la mesure au delà de 2500Hz (diminution de la valeur maximum de la gamme de fréquence).

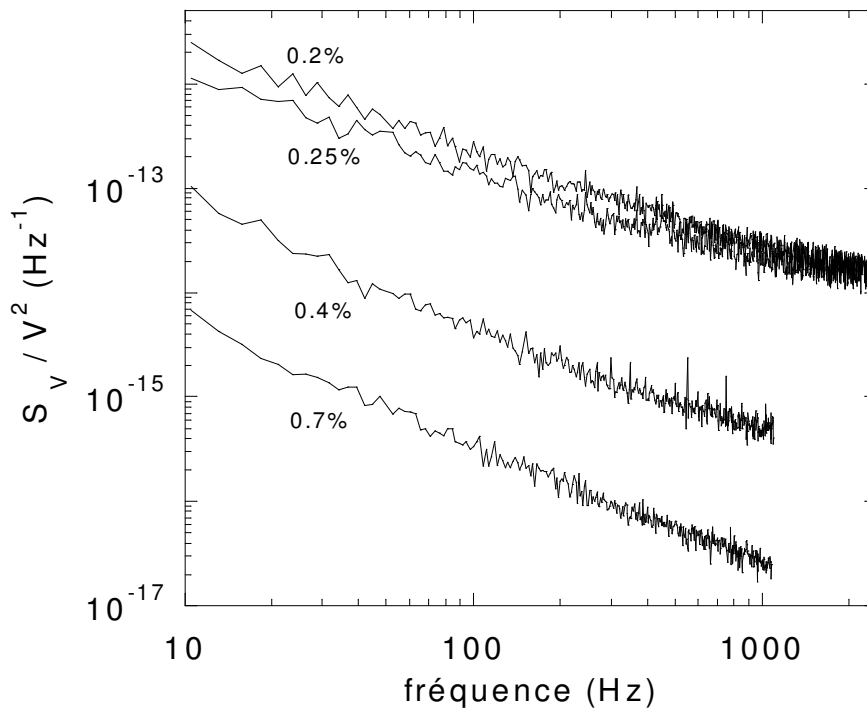


Figure VI.1: Densité spectrale de bruit en fonction de la fréquence. Les pics de bruit harmonique de 50Hz ont été retirés.

ii) Dépendance de l'amplitude de bruit avec la tension

Nous avons étudié la dépendance de l'amplitude de bruit avec la tension aux bornes de l'échantillon. Nous avons vu (cf. chapitre III) qu'une dépendance quadratique de la densité spectrale de bruit avec la tension permettait de dire que le bruit mesuré est un bruit de résistance. Dans le cadre de cette étude, il est très important, pour interpréter l'évolution du niveau de bruit en fonction de la proximité au seuil de percolation (loi de puissance $\frac{S_V}{V^2} \propto (p-p_c)^\kappa$) de s'assurer que les fluctuations enregistrées proviennent des fluctuations de la résistance (cf. chapitre III).

Dans le cas des composites PANI-PMMA, on trouve une dépendance du type $S_V \propto V^\beta$ avec $\beta = 1.9 \pm 0.2$ (Figure VI.2). Bien qu'il soit couramment considéré ([1][2] [3][4]) qu'un tel écart à la dépendance quadratique n'est pas significatif, on ne peut pas exclure totalement et de manière définitive cette hypothèse.

Dans la littérature, on trouve plusieurs exemples de systèmes ([5][6][7][8][9]) composites ou non, pour lesquels la résistance présente un comportement ohmique alors que l'amplitude de bruit s'écarte significativement du comportement quadratique (cf. chapitre III). Bruschi [6] montre que, dans le cas du polypyrrole, la densité spectrale de bruit dépend linéairement de la tension pour les tensions faibles et possède un comportement quadratique pour les tensions élevées. Par analogie avec le mouvement de solitons dans les conducteurs organiques 1D, source de bruit de grenaille, les auteurs invoquent un déplacement de polaron ou bipolaron le long du film polymère pour expliquer cette dépendance. Ils trouvent pour β des valeurs allant jusqu'à 1.38. Dans le cas des composites granulaires, étudiés par Mantese [9] le comportement de la densité spectrale est quadratique pour les tensions faibles et linéaire pour les tensions élevées. Plus récemment, Chitame [5] montre, dans un système composite noir de carbone – talc, que la dépendance de l'amplitude de bruit avec la tension est fonction de la proximité au seuil de percolation; proche du seuil, $\beta < 2$ (jusqu'à $\beta = 1$) et loin du seuil $\beta \approx 2$.

Ces quelques exemples, issus de la littérature, montrent que les écarts à la quadraticité ne sont pas toujours observés dans les mêmes conditions (les observations de Bruschi et Mantese sont opposées) et qu'ils sont probablement fonction du type d'hétérogénéités présentes dans le matériau. Nous avons vu, au chapitre III, que le bruit en $1/f$ est dominé par les zones de faible volume où les densités de courant sont élevées. Si localement certains liens du réseau conducteur présentent des comportements non linéaires, le bruit aux bornes du réseau n'évoluera pas de manière quadratique avec la tension bien que la résistance "macroscopique" (étant seulement proportionnelle au second moment de la distribution des courants locaux) apparaisse ohmique. L'évolution de l'amplitude de bruit avec la tension peut donc être fonction de la tension et de la proximité au seuil de percolation pour les matériaux fortement désordonnés.

Dans le cas de nos composites PANI – PMMA, β semble, à la fois, indépendant de la tension appliquée et indépendant de la proximité au seuil de percolation. S'il n'est pas possible d'exclure de manière définitive des effets de non linéarité locale du réseau conducteur dans nos matériaux, on peut tout de même considérer que l'écart à la quadraticité est faible et que

le bruit enregistré provient majoritairement d'une fluctuation de la résistance et donc que le courant ne sert qu'à révéler ces fluctuations (cf. chapitre III).

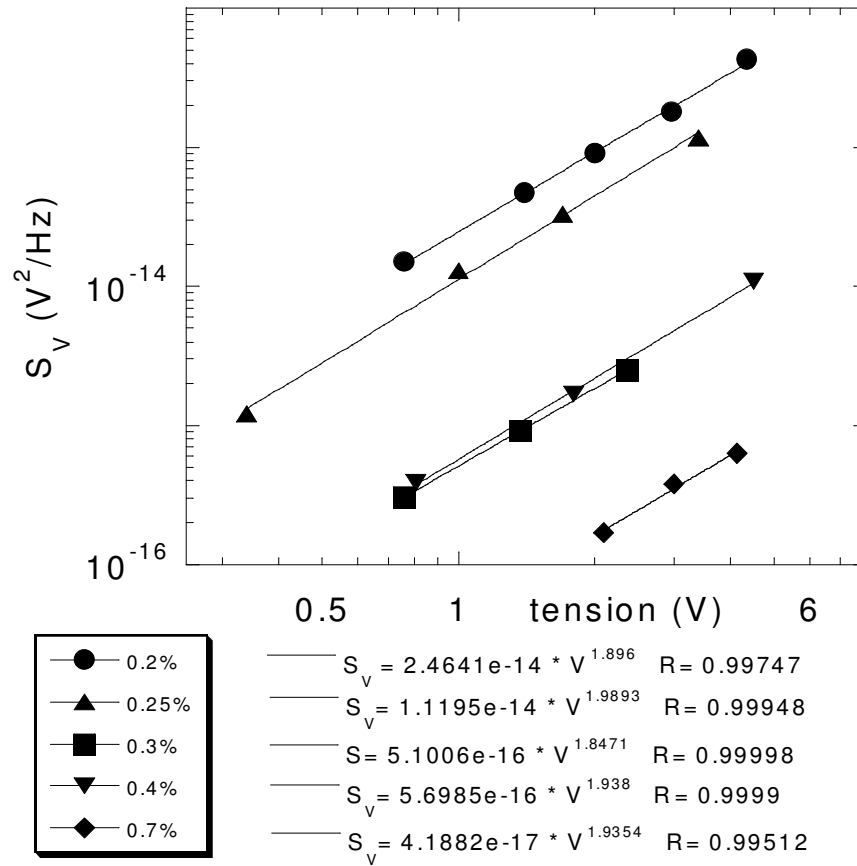


Figure VI.2: Densité spectrale de bruit à 1 kHz en fonction de la tension pour les échantillons 0.2%, 0.25%, 0.3%, 0.4%, 0.7%. L'incertitude sur la valeur des niveaux de bruit est de l'ordre de grandeur de la taille des points.

iii) Loi de Hooge

Nous avons vu, au chapitre III, que lorsque les dimensions de l'échantillon sont supérieures à la longueur de corrélation des fluctuations, la densité spectrale de bruit relative est inversement proportionnelle au volume de l'échantillon : $\frac{S_V}{V^2} = \frac{S_R}{R^2} \propto \frac{1}{\text{volume}}$.

Nous avons mesuré l'influence du volume sur l'amplitude de bruit en découpant l'échantillon dans le sens de la largeur. Les densités spectrales mesurées en fonction du volume sont présentées sur la Figure VI.3. Il apparaît que l'amplitude de bruit relative augmente lorsque le volume diminue mais cette évolution n'est pas, exactement, inversement proportionnelle au volume. Les ajustements donnent : $\frac{S_V}{V^2} \propto (\text{volume})^{-\nu}$ avec $\nu=1.54$ pour

l'échantillon 0.25%, $\nu=1.47$ pour l'échantillon 0.4% et $\nu=1.18$ pour l'échantillon 0.7% ce qui est significativement différent de 1. Il est important de signaler que cette expérience est entachée de fortes incertitudes concernant la mesure du volume de l'échantillon et qu'il est très difficile de manière expérimentale de vérifier cette dépendance sur une large gamme de volume. Nous avons diminué le volume de l'échantillon au maximum d'un facteur trois ce qui est relativement faible pour obtenir une bonne précision sur la dépendance de la densité spectrale. Nous verrons, dans le paragraphe suivant, qu'il existe d'autres sources importantes d'incertitudes sur cette mesure qui peuvent largement expliquer l'écart à la valeur théorique.

A notre connaissance, il n'existe qu'une seule publication [2] concernant des systèmes composites (2D ou 3 D) où la dépendance de la densité spectrale avec le volume a été étudiée. Ces auteurs mesurent pour ν une valeur moyenne de 0.56, en faisant varier le volume d'un facteur 10, sur des mélanges de poudre de graphite et de nitrure de bore.

Dans notre système composite, les écarts à la valeur 1 de l'exposant ν ne peuvent pas être attribués à un effet de dimension fractale. En effet, Rammal [10] montre que pour les réseaux de percolation dont la longueur est inférieure à la longueur de corrélation (ou pour les réseaux où p est très proche de p_c), l'amplitude de bruit évolue avec les dimensions du réseau avec un exposant b différent de l'exposant caractéristique du régime euclidien. Dans le régime fractal ($L < \xi$), on a :

$$\frac{S_V}{V^2} \propto L^{-b} \text{ où } L \text{ est la longueur caractéristique de l'échantillon et } b=1.09 \text{ dans le cas du}$$

réseau régulier 3D.

Dans le régime euclidien :

$$\frac{S_V}{V^2} \propto L^{-d} \text{ où } d \text{ est la dimension du réseau.}$$

En supposant que l'une des dimensions (l'épaisseur) dans nos échantillons est inférieure à la longueur de corrélation ou en supposant que la concentration est suffisamment proche du seuil de percolation (transition entre le régime euclidien et le régime fractal), on s'attend à ce que la valeur de ν soit proche de 0.36.

On peut, donc, considérer que l'évolution du niveau de bruit avec le volume est conforme à ce que prévoit la théorie dans le cas du régime euclidien. Cette mesure permet aussi de confirmer la nature "volumique" du bruit et permet d'éliminer toutes origines provenant des contacts.

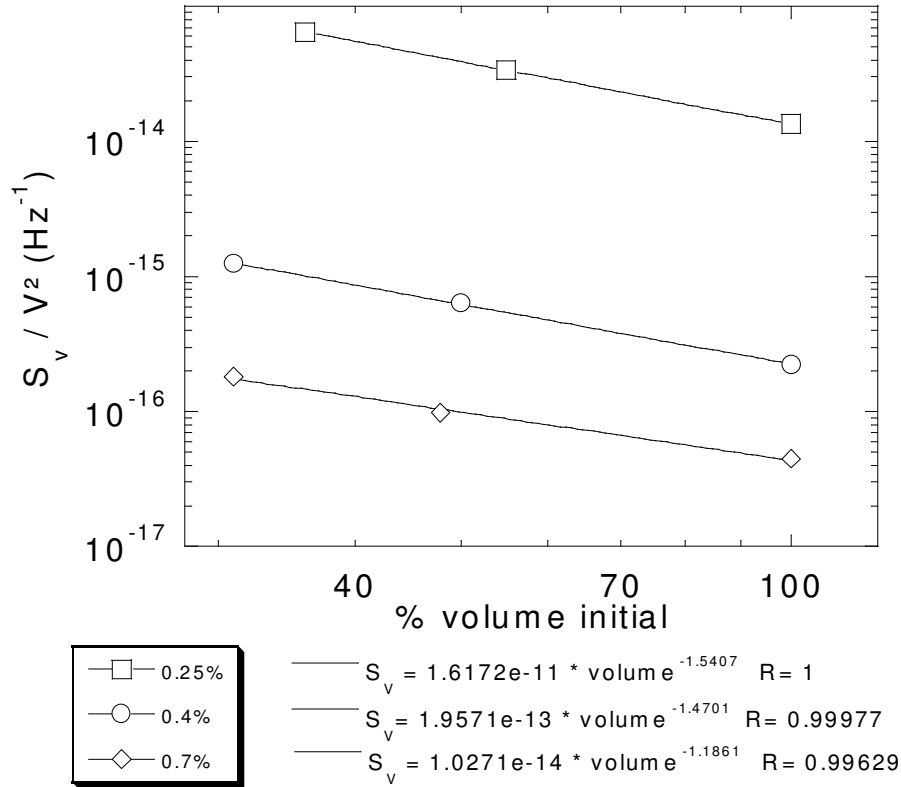


Figure VI.3: Densité spectrale de bruit à 1 kHz pour les échantillons 0.25%, 0.4% et 0.7% en fonction du volume de l'échantillon (pourcentage du volume initial).

Les variations mesurées de l'amplitude de bruit en fonction de la fréquence de la tension et du volume montrent que nos systèmes composites polymère PANI - PMMA présentent un bruit en $1/f$ en accord avec la loi de Hooge généralisée (où γ_H est un paramètre et non une constante $=2.10^{-3}$) (chapitre III) :

$$S_v(f) = \gamma_H \frac{V_{DC}^\beta}{N_c f^\alpha} \text{ avec } \beta = 1.9 \pm 0.2, \alpha = 1 \pm 0.1.$$

L'estimation du paramètre de Hooge a , dans notre cas, une signification limitée compte tenu de la nature fortement désordonnée de la phase conductrice [11] et du caractère composite des matériaux étudiés. Le volume utile à la conduction électrique est beaucoup plus faible que le volume total ce qui entraîne une surestimation du paramètre de Hooge [11]. Une mesure de γ_H dans nos systèmes ne peut être comparée aux mesures réalisées sur des films métalliques dans lesquels les densités de courant sont homogènes.

VI.1.b – Dispersion des niveaux et influence des défauts

i) Dispersion des niveaux de bruit

Sur la figure V.15 qui représente la densité spectrale de bruit relative en fonction de la proximité au seuil de percolation, nous avons distingué certains points de mesure (échantillon 2% et 0.7%) en les représentant par des cercles vides. Nous allons maintenant expliquer cette distinction. La Figure VI.4 est redonnée ici pour plus de clarté.

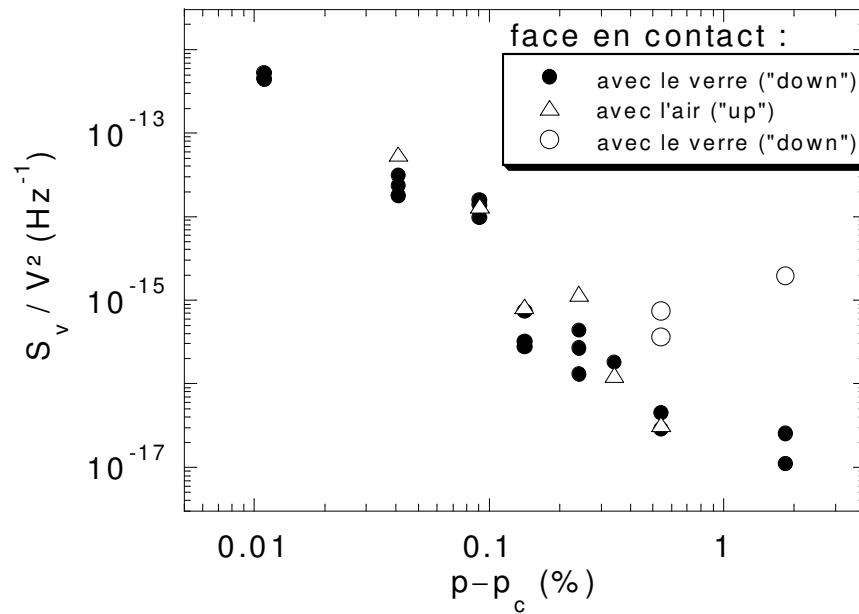


Figure VI.4 : Densité spectrale de bruit en fonction de la proximité au seuil de percolation et dispersion des niveaux de bruit.

L'étude du bruit en $1/f$ dans les systèmes percolants repose sur la possibilité de mesurer un niveau de bruit propre à chaque concentration. On peut alors, étudier l'évolution de l'amplitude de bruit en fonction de la concentration et en déduire certaines propriétés de conduction. Pour obtenir une image de l'incertitude de mesure, nous avons, pour chaque concentration de la gamme, réalisé 3 à 4 mesures sur des échantillons différents de même concentration (c'est à dire découpés dans un même film) (Figure VI.4). Il apparaît, à la vue de ces résultats, que la reproductibilité des mesures est relativement bonne (facteur 2 entre la valeur la plus faible et la plus forte) pour les échantillons proche du seuil de percolation mais que pour les échantillons moins résistifs (2% et 0.7%) il existe une forte dispersion des niveaux de bruit. Par exemple, pour l'échantillon 2%, il existe un facteur 100 entre le niveau le plus faible et le niveau le plus élevé (cercles pleins - cercle vide). Ceci peut, dans un premier temps sembler paradoxal dans la mesure ou l'on s'attendrait à obtenir des dispersions

d'autant plus grandes que l'on approche du seuil de percolation en raison du caractère de plus en plus désordonné du réseau de percolation.

Les niveaux que nous avons signalés par des cercles vides sur la Figure VI.4 concernent des échantillons "down" dont les caractéristiques de résistance, de fluctuation temporelle de tension, de dépendance de l'amplitude de bruit avec la tension sont indiscernables de celles des autres échantillons étudiés. Il n'y a donc, à priori, aucune raison valable de distinguer ou d'éliminer ces échantillons de la mesure.

Dans la littérature, il n'est pas rare de trouver des études de bruit concernant des matériaux polymères (ou autres) ou la reproductibilité des mesures (niveau de bruit, comportement en fonction de la température ou du volume) n'est pas satisfaisante. Bruschi [6] montre que l'évolution de la densité spectrale de bruit en fonction de la température pour des échantillons de polypyrrole présente de fortes différences de comportement d'échantillon à échantillon. Guk [12] constate pour des échantillons de polydiacétyle que les niveaux de bruit et leurs évolutions avec la tension varient très fortement d'un échantillon à un autre. On peut encore citer l'exemple des mesures réalisées sur les transistors organiques où la mesure de bruit est utilisée pour caractériser la qualité des dispositifs en comparant les niveaux ou l'évolution du bruit en fonction du volume alors que les caractéristiques tension - courant du dispositif sont équivalentes. Vandamme [13] parle ainsi, de bruit "anormal" pour caractériser les dispositifs dont l'amplitude de bruit n'est pas inversement proportionnelle à la longueur alors que tous les autres paramètres électriques semblent équivalents. L'auteur avance plusieurs hypothèses pour expliquer ce comportement imprévisible. La principale explication, qui ne fait pas référence à la technologie particulière des transistors, concerne la présence d'une résistance parasite en série avec l'échantillon qui ne modifierait pas les caractéristiques électriques moyennes du dispositif mais influencerait uniquement l'amplitude du bruit et son évolution avec le volume de l'échantillon.

La spécificité de la dispersion dans nos échantillons "concentrés" (2% et 0.7%) ne semble pas trouver d'analogie satisfaisante dans la littérature. Nous avons voulu tester l'influence sur le niveau de bruit de l'introduction "contrôlée" de défauts dans le matériau. Cette expérience est présentée dans le paragraphe suivant.

ii) Influence de défauts intentionnels

L'idée sous jacente de cette expérience est de montrer qu'il est possible d'obtenir des échantillons dont les caractéristiques électriques moyennes sont équivalentes à celles de la

majorité des échantillons tout en présentant des niveaux de bruit beaucoup plus importants. Pour cela, nous avons établi un protocole expérimental pour chaque échantillon testé qui est le suivant :

- mesure de la résistance d'échantillon
- mesure de l'amplitude de bruit relative initiale (vérification du comportement quadratique avec la tension appliquée)
- introduction d'un défaut dans le matériau (1) (Figure VI.5)
- mesure de la résistance d'échantillon, de l'amplitude de bruit relative et évolution avec la tension
- découpe de l'échantillon dans le sens de la longueur (2) (Figure VI.5)
- mesure de la résistance et de l'amplitude de bruit (les deux dernières opérations sont réalisées deux fois)

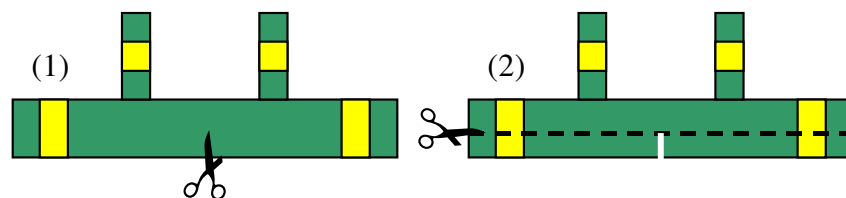


Figure VI.5 : Schéma représentant l'introduction d'un défaut dans le matériau composite . (1) Découpe de l'échantillon avec un scalpel dans le sens de la largeur ($\cong 1/4$ de la largeur) et sur toute l'épaisseur du film. (2) Réduction du volume de l'échantillon en coupant dans le sens de la longueur. Cette opération est réalisée deux fois. La première fois la largeur est diminuée d'un facteur 2 (ce qui permet d'enlever le défaut) et la deuxième fois d'un facteur 3 par rapport à la largeur initiale.

Les résultats de cette expérience sont présentés sur la Figure VI.6 où l'on a la densité spectrale relative en fonction de la résistance des échantillons. Chaque symbole correspond à un échantillon différent (6 échantillons testés). Les symboles de même forme correspondent à des mesures réalisées sur des échantillons de même concentration. Les symboles vides correspondent aux échantillons pour lesquelles l'étape n°2 a été réalisée (découpe dans le sens de la longueur, influence du volume) et les symboles pleins correspondent aux échantillons pour lesquelles seule l'introduction de défauts a été testée.

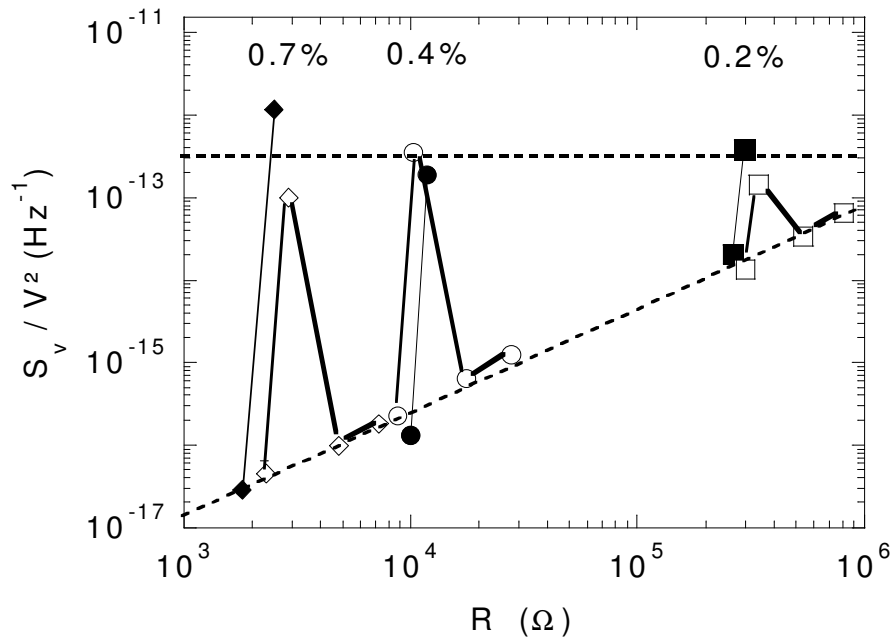


Figure VI.6 : Densité spectrale de bruit relative en fonction de la résistance d'échantillons pour 6 échantillons différents dans 3 concentrations différentes. Les traits fins qui lient les symboles correspondent à l'introduction d'un défaut (1) et les traits gras à la découpe de l'échantillon dans le sens de la longueur (2).

A partir de cette expérience, on constate plusieurs propriétés intéressantes :

- l'**introduction** du **défaut** (ici, coupure du réseau conducteur) au sein du matériau **modifie très peu la résistance** de l'échantillon (en moyenne multiplication par un facteur 1.3) mais **augmente très fortement le niveau de bruit** (traits fins de la Figure VI.6).
- lorsque l'on **enlève** le **défaut** (découpe de l'échantillon dans le sens de la longueur (2)) la résistance augmente proportionnellement avec la diminution de la largeur et le **niveau de bruit retrouve un niveau "normal"** qui correspond au niveau de bruit d'un échantillon dont le volume a été diminué (Figure VI.3, influence du volume sur le niveau de bruit).
- nous avons mesuré l'influence du nombre de défauts introduit sur l'amplitude de bruit (les résultats ne sont pas représentés ici par souci de clarté). Il apparaît que le niveau de bruit n'est plus modifié, de manière significative, lorsque l'on introduit un deuxième ou un troisième défaut dans le matériau. Il semble que le niveau "maximum" de bruit soit atteint dès l'introduction du premier défaut.
- on peut constater que, quelle que soit la concentration en PANI du composite, les niveaux de bruit mesurés après l'introduction des défauts semblent être

voisins ($\approx 3.10^{-13} \text{ Hz}^{-1}$) et ce niveau moyen n'est plus dépassé lorsque l'on introduit d'autres défauts.

Nous avons testé la dépendance de l'amplitude de bruit en fonction de la tension pour les échantillons avec défauts. Le résultat de ces mesures est présenté en Figure VI.7 pour les échantillons 0.2% et 0.4%. On constate que les échantillons possédant un défaut présentent aussi une dépendance quadratique avec la tension.

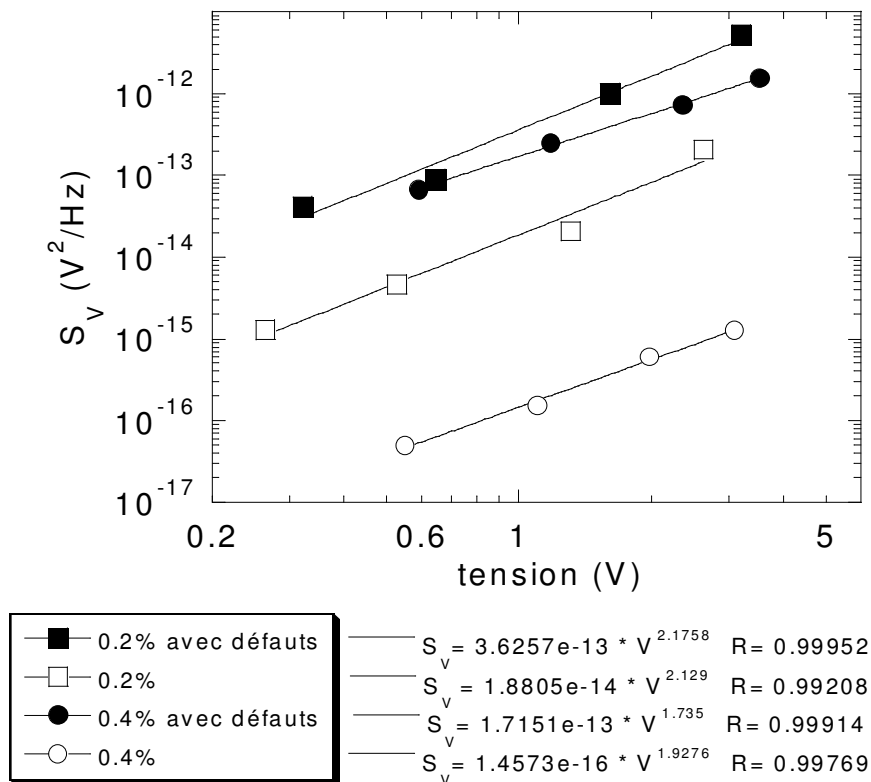


Figure VI.7: Amplitude de bruit en fonction de la tension pour les échantillons 0.2% et 0.4% avec (symboles pleins) ou sans "défaut" (symboles vides).

A partir de cette expérience, on montre qu'il est donc possible d'obtenir deux échantillons de même concentration possédant des valeurs de résistance très voisines, des caractéristiques de bruit équivalentes (fluctuations temporelles, propriétés statistiques, dépendance avec la tension) mais des niveaux de bruit très différents. Cette constatation confirme le caractère sensible de la mesure de bruit de résistance par rapport à la mesure de la résistance moyenne. Dans cette expérience, il est important de souligner que seule l'organisation locale du réseau conducteur est modifiée (région de la coupure); la géométrie à grande échelle du réseau n'est pas remise en cause par l'introduction du défaut.

On peut donc imaginer que les échantillons, signalés par des symboles vides sur la Figure VI.4, possèdent un (des) défaut(s) localisé(s) qui provoque une forte augmentation du niveau de bruit sans modifier les caractéristiques électriques moyennes du composite. On peut considérer, de la même manière que ce qui est fait couramment pour l'étude de la fiabilité des dispositifs électroniques, que ces échantillons présentent un comportement "anormal" et que le niveau de bruit mesuré n'est pas le reflet de la géométrie du réseau conducteur mais celui de la présence de défauts localisés. Ces défauts peuvent avoir plusieurs origines : impuretés, zones faiblement conductrices (inhomogénéités de dopage), cassure de l'échantillon...

Dans la suite du manuscrit, nous avons retiré ces quelques échantillons du calcul des exposants de bruit. Il est évident que, compte tenu de la faible statistique que nous possédons sur l'évaluation du niveau de bruit pour chaque concentration (3 à 4 échantillons par concentration) cette pratique peut être discutée. A partir de ce que nous avons présenté plus haut (influence des défauts), il nous apparaît justifié, au moins en première approximation, d'enlever ces échantillons en les considérant comme non représentatifs des propriétés géométriques du réseau conducteur.

VI.1.c – Simulation numérique de l'effet de défauts intentionnels sur le bruit

i) Objectifs

Après avoir mis en évidence la perturbation apportée par le contact or-polymère dans la mesure de bruit (chapitre V), la géométrie a été modifiée. Il est apparu néanmoins une nouvelle source de perturbation indépendante des problèmes de surface.

La suggestion faite au paragraphe VI.1.bii) et justifiée par simulation "expérimentale", est que des défauts **extrinsèques** peuvent modifier l'amplitude de bruit d'échantillon à échantillon plus fortement que l'hétérogénéité **intrinsèque** inhérente au réseau percolant. Cependant le mécanisme reste identique : de même qu'à l'approche du seuil de percolation le squelette, porteur de courant, contient des zones où se concentre une fraction de plus en plus grande de courant, un défaut extrinsèque (coupure, fissure, impuretés...) peut, selon sa géométrie, créer des concentrations de courant à son interface avec le matériau sain. Dans les deux cas apparaissent ainsi des valeurs de courants locaux qui modifient la distribution du côté des forts courants, dont la trace reste peu visible sur le second moment (résistivité) mais le devient sur le quatrième moment (bruit).

Intuitivement, on peut comprendre que l'influence d'un défaut extrinsèque dépende de la proximité au seuil. Très schématiquement:

- loin du seuil, le réseau sain reste assez homogène et le défaut constitue la seule hétérogénéité; l'échantillon endommagé peut être beaucoup plus bruyant que l'échantillon sain.
- près du seuil, le défaut n'est qu'une hétérogénéité de plus parmi les défauts intrinsèques et le niveau de bruit n'est modifié que marginalement.

Cette intuition qualitative est d'une certaine façon vérifiée quantitativement sur le niveau de bruit macroscopique par la "simulation expérimentale" (Figure VI.6). Nous avons cherché à l'observer au niveau même des distributions de courant et de leurs moments par simulation numérique. Il s'agit d'un calcul élémentaire. Le principe et les résultats sont décrits dans les deux paragraphes suivants.

ii) Principe de la simulation

Le calcul est effectué pour un réseau aléatoire construit sur un réseau 2 D carré (Figure II.1). Chaque lien est occupé par une résistance unité avec probabilité p et une résistance infinie avec probabilité $1-p$. Le réseau contient 1024 lignes entre ses électrodes et 128 colonnes avec conditions de bord périodiques. Tous les sites de la première ligne (électrodes) sont au potentiel unité, ceux de la dernière ligne au potentiel zéro. Les équations de Kirchhoff sont résolues à l'aide d'un algorithme multigrille [14], ce qui fournit le potentiel en chaque nœud du réseau. Les courants dans chaque lien intègre ($r=1$) sont donc égaux à la différence de potentiel aux bornes du lien. On calcule ensuite les moments de la distribution. Le courant total I est la somme des courants dans une ligne quelconque parallèle aux électrodes. La conductance totale du réseau est $G=I.\Delta V$. La gamme de fraction de liens intègres étudiée est $0.5 \leq p \leq 0.7$ divisé en 400 points en moyenne.

Cinq configurations ont été étudiées. La première est le réseau aléatoire sain, les quatre autres contiennent des défauts intentionnels, introduits après création du réseau aléatoire de "concentration" p :

- 1) un trait de coupe sur la moitié de la largeur de l'échantillon, à mi-distance des deux électrodes
- 2) deux traits de coupe à 1/3 et 2/3 de la distance inter-électrode
- 3) un trait de coupe sur les 3/4 de la largeur d'échantillon
- 4) un trou circulaire au centre de l'échantillon de diamètre égal à la demi largeur

Le système utilisé pour la simulation est le plus simple possible; il ne contient pas de distribution de la valeur des résistances élémentaires. Les résultats exposés dans le paragraphe suivant montrent que l'effet recherché est visible pour la percolation sur réseau. On peut supposer que le passage à une percolation continue apporterait des différences quantitatives mais pas qualitatives; ceci est tout de même à vérifier. Une autre hypothèse est faite dans le calcul: quelle que soit l'intensité du courant local, tous les liens restent "ohmiques". Un effet non linéaire à l'échelle du lien pourrait également être introduit en liaison avec le problème de la dépendance $S_V \propto V^\beta$.

iii) Résultats

On présente ci-dessous les résultats bruts du calcul pour la taille de réseau spécifiée plus haut. L'effet de taille finie est visible sur l'exposant t qui vaut environ 1.2 au lieu de 1.3.

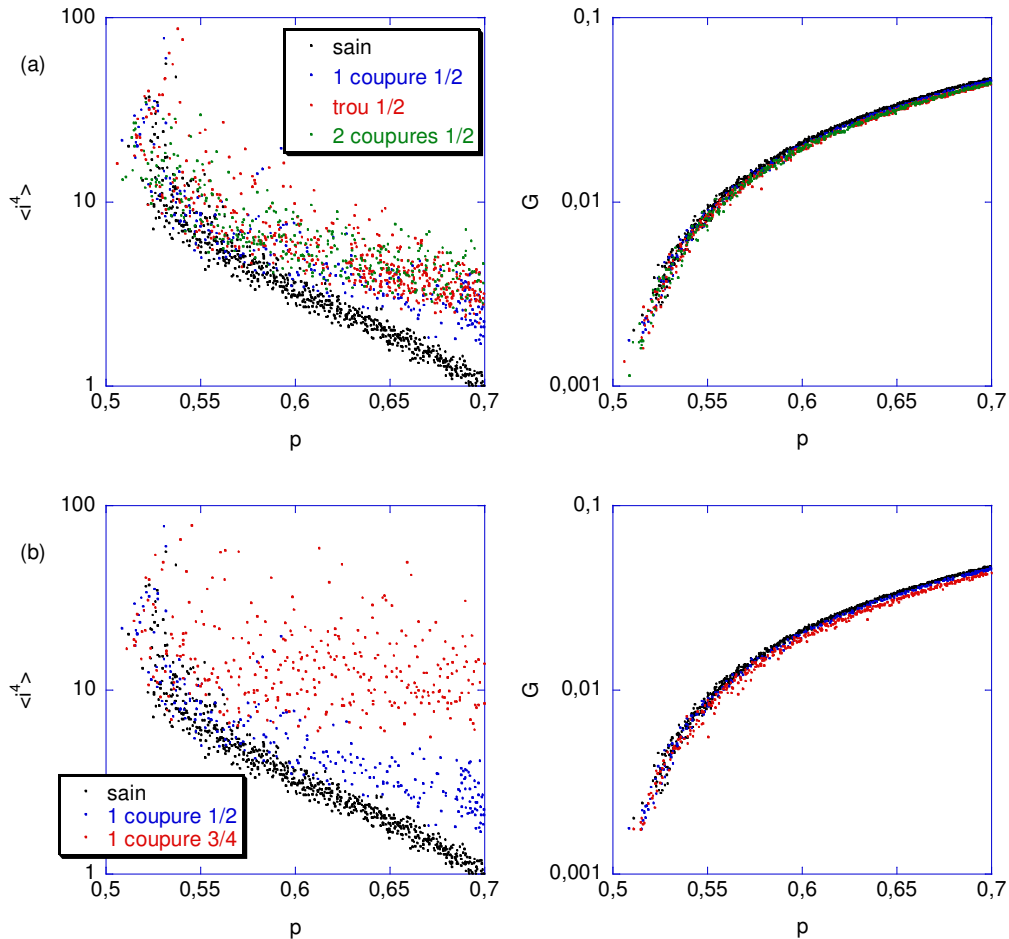


Figure VI.8 : Comparaison du moment d'ordre 4 et de la conductance des réseaux endommagés avec le réseau sain. (a) En niveau et dispersion, les échantillons 1, 2 et 4 se comportent de manière voisine ; (b) l'échantillon 3 qui possède un « goulot » est plus bruyant et la dispersion est forte. Une très légère dispersion est également visible sur la conductance.

Les données pour le réseau sain sont faiblement dispersées tant qu'on ne s'approche pas près du seuil. Les niveaux et la dispersion des valeurs augmentent comme attendu pour les différents types de défauts introduits. La dispersion devient particulièrement forte en présence d'un « goulot », même si celui-ci est encore loin d'un lien unique (Figure VI.8). L'écart entre réseau sain et endommagé reste très faible en ce qui concerne la conductance, à toute concentration. Il s'estompe, pour les fluctuations, lorsque la concentration se rapproche du seuil.

Les grandeurs statistiques associées à R et S_R sont montrées sur la Figure VI.9. On peut ainsi se représenter qualitativement comment un échantillon réel peut se comporter « normalement » dans la mesure de résistance et « sortir du rang » quant au bruit.

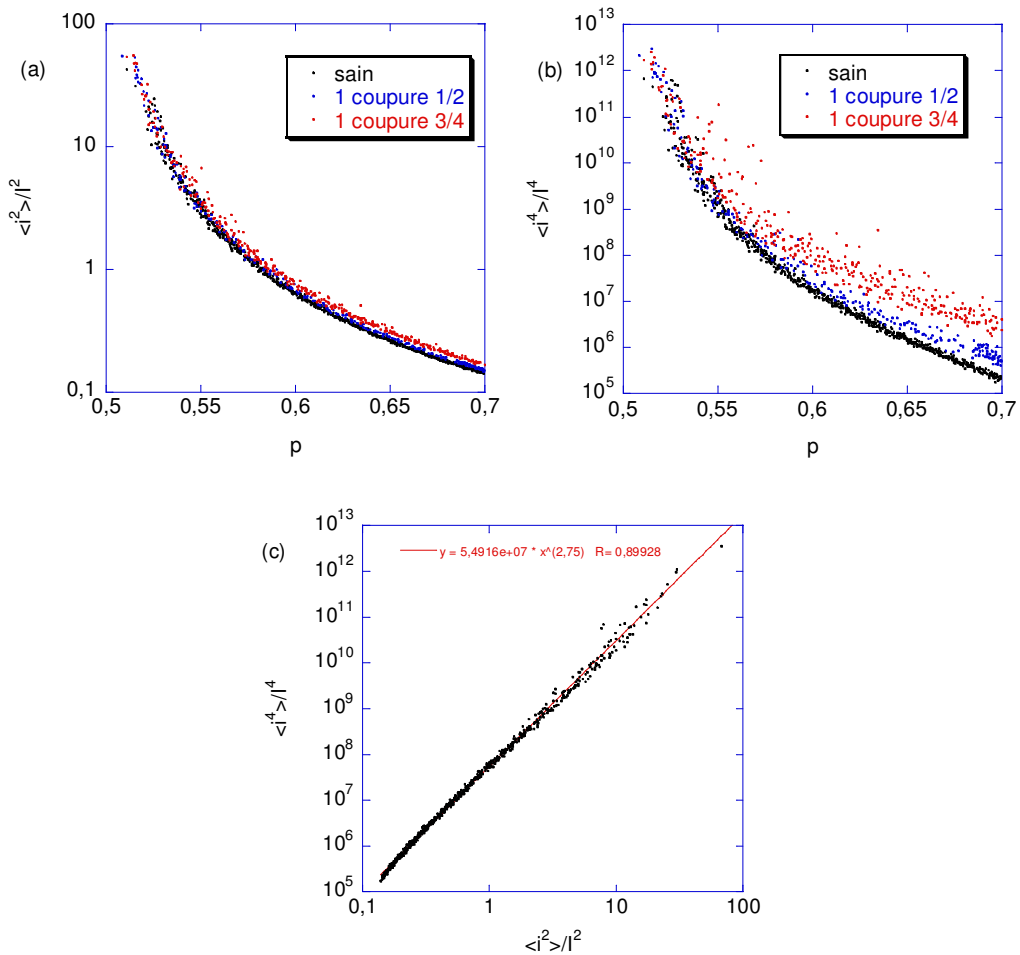


Figure VI.9 : Évolution des (a) 2nd et (b) 4^{ème} moments de la distribution des courants locaux en valeur relative en fonction de la concentration. Ce sont les grandeurs associées à R et S_R . (c) Evolution de S_R en fonction de R .

On a par ailleurs tracé sur la figure VI.9 (c) la corrélation entre S_R et R . La théorie prévoit (en 2 D sur réseau) $S_R \propto R^{2+0.87}$. (Tableau III.1). On mesure pour notre simulation

$2+w=2.75$, ce qui est une nouvelle manifestation de l'effet de taille finie. L'alignement en échelle log-log est néanmoins excellent.

VI.1.d – Les exposants critiques

Dans ce paragraphe, nous présentons les résultats des mesures électriques (résistivité et amplitude de bruit) réalisées sur les composites PANI – PMMA sous l'angle de la percolation. Nous calculerons les exposants critiques t , κ et w qui permettent de décrire la résistivité et l'amplitude de bruit sous la forme de loi d'échelle (chapitre II et III).

Toutes les mesures qui sont présentées ici ont été réalisées dans des conditions d'humidité et de température ambiante.

i) exposant de conductivité

Afin de vérifier que la loi d'échelle de la théorie de la percolation est suivie on considère l'expression logarithmique suivante :

$\ln \rho \propto -t \cdot \ln(p - p_c)$ où t est l'exposant critique de résistivité.

Dans la représentation graphique $\ln \rho$ en fonction de $\ln(p - p_c)$, on fait varier les paramètres p_c et t afin d'obtenir le meilleur ajustement linéaire possible. Le résultat de cette procédure est présenté sur la Figure VI.10. Pour cette série d'échantillons (8 concentrations différentes), on obtient pour p_c une valeur de $0.16\% \pm 0.05$ et pour l'exposant t une valeur de 1.89.

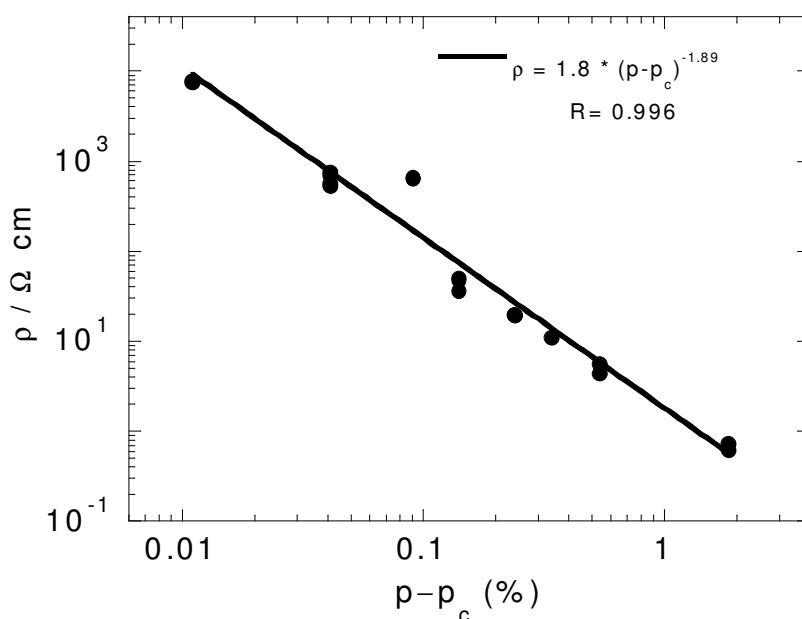


Figure VI.10 : Résistivité en fonction de la proximité au seuil de percolation.

Plusieurs remarques sont à faire concernant les incertitudes sur les paramètres de percolation. L'incertitude sur la valeur absolue de la résistivité d'un échantillon est dominée par l'incertitude sur les mesures de sa géométrie. Etant donné que nous avons utilisé un emporte pièce pour donner aux échantillons la configuration de mesure " π ", les variations de longueur et de largeur d'un échantillon à l'autre sont négligeables. L'épaisseur de chaque échantillon est mesurée en trois points différents pour calculer une valeur moyenne qui est utilisée pour le calcul de la résistivité. L'incertitude sur la valeur de la résistivité pour un échantillon est d'environ $\pm 5\%$. Nous avons mesuré la résistivité pour 3 à 4 échantillons de chaque concentration, il apparaît que la dispersion des valeurs de résistivité pour différents échantillons de même concentration est de l'ordre de $\pm 15\%$ ce qui est largement supérieur à l'incertitude provenant de la mesure de la géométrie. Cette dispersion peut être interprétée comme étant le signe d'une inhomogénéité de concentration en PANI à l'intérieur d'un même film. Plusieurs échantillons, découpés dans un même film, peuvent donc être légèrement différents en terme de concentration. L'incertitude sur la valeur de p n'est pas négligeable, particulièrement lorsque l'on approche du seuil de percolation. Cette incertitude (négligeable au moment de la réalisation des solutions (chapitre I)) est le résultat de la méthode utilisée pour l'évaporation du solvant. Il est possible que, durant cette phase, des amas de PANI de taille micrométrique se forment (on observe, en général, sur les bords du film une coloration plus foncée signe d'une concentration plus élevée en PANI ou d'une épaisseur plus importante) et diminuent ainsi la concentration moyenne du film. Compte tenu des très faibles concentrations, il n'est pas possible de réaliser une mesure plus précise *à posteriori*. Il apparaît très clairement sur la Figure VI.10 et la Figure VI.11 que les échantillons 0.25% ont une concentration surestimée (chapitre II).

ii) exposants de bruit

Sur la Figure VI.11, nous avons représenté la densité spectrale de bruit relative en fonction de la proximité au seuil de percolation calculée à partir de l'étude de la résistivité en fonction de la concentration (cf. § précédent). Dans cette représentation doublement logarithmique, l'ajustement linéaire donne pour l'exposant critique κ une valeur de 2.19.

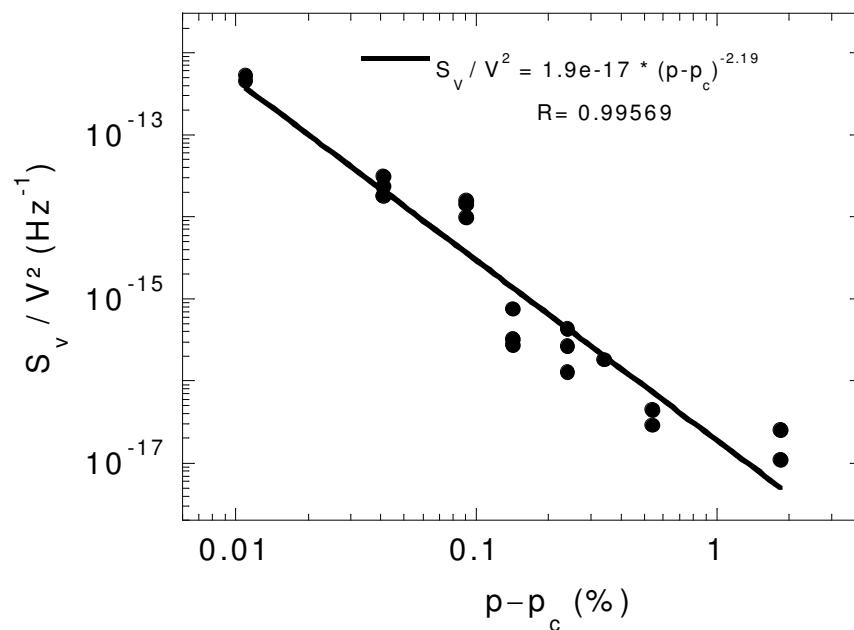


Figure VI.11 : Densité spectrale de bruit à 1 kHz en fonction de la proximité au seuil de percolation. Ajustement en loi de puissance. R est le coefficient de régression linéaire.

Sur la Figure VI.12 est représentée la densité spectrale de bruit relative en fonction de la résistivité des échantillons. L'ajustement en loi de puissance donne pour l'exposant critique w une valeur de 1.16. Il est intéressant de noter que, dans cette représentation, l'absence d'incertitude concernant la concentration entraîne un meilleur ajustement des données. Ceci explique pourquoi dans la majorité des publications concernant des mesures de bruit, l'étude de l'exposant w est préférée à celle de l'exposant κ qui est moins précis en raison de l'incertitude sur la concentration.

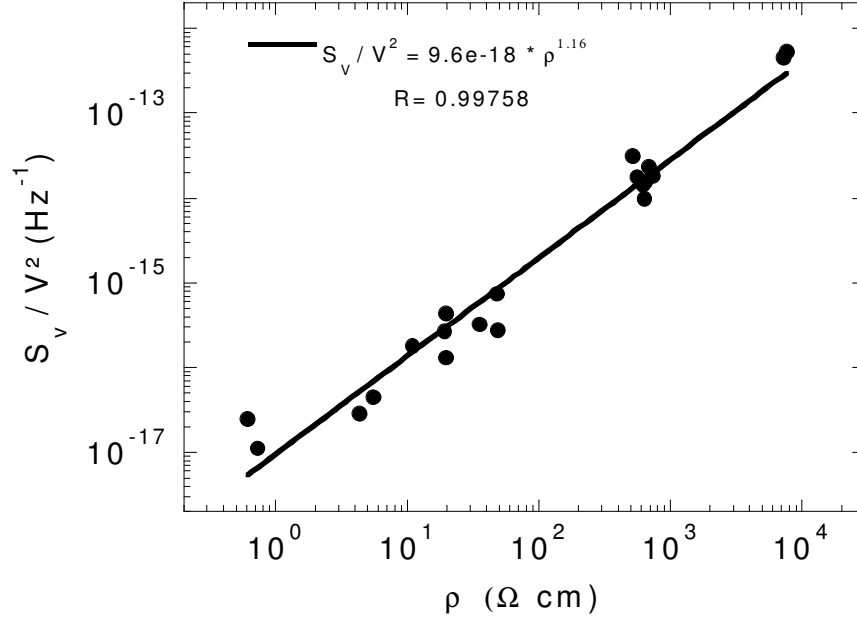


Figure VI.12 : Densité spectrale de bruit à 1 kHz en fonction de la résistivité. Ajustement en loi de puissance. R est le coefficient de régression linéaire.

En résumé, les ajustement en loi de puissance donnent :

$$\rho \propto (p - p_c)^t \text{ avec } p_c = 0.16\% \text{ et } t = 1.89 \quad (\text{équation VI.1})$$

$$S_R \propto (p - p_c)^\kappa \text{ avec } p_c = 0.16\% \text{ et } \kappa = 2.19 \quad (\text{équation VI.2})$$

$$S_R \propto \rho^w \text{ avec } w = 1.16 \quad (\text{équation VI.3})$$

Pour un système correctement décrit par la percolation, la relation $S_R \propto \rho^w$ (équation VI.3) est une conséquence immédiate des deux précédentes (équation VI.1, VI.2). Le plus souvent, les résultats expérimentaux sont présentés seulement sous la forme (VI.3) qui ne nécessite pas la connaissance ou la détermination des valeurs de concentration et de seuil. Dans notre cas, on voit par exemple que la dispersion des points correspondant à $p - p_c = 0.09\%$ (Figure VI.10 et VI.11) disparaît dans la figure (VI.12) ce qui est sans doute la marque d'une erreur d'estimation de p pour ces échantillons. Néanmoins, il semble important de montrer que les ajustements sur les lois de percolation de ρ et S_R avec une même valeur de seuil sont satisfaisantes toutes deux indépendamment. Assez curieusement, dans une étude récente et assez complète sur des mélanges noir de carbone ou graphite dans la paraffine (Chiteme *et al.* [5]) ces relations semblent mal vérifiées vers les faibles concentrations en charge conductrice.

VI.2 – Interprétation des résultats et discussion

VI.2.a – Comparaison avec la bibliographie et discussion

Nous avons brièvement cité, dans le chapitre 3, différentes publications concernant des mesures de bruit en $1/f$ dans des systèmes composites 3D obtenus à partir du mélange d'une poudre conductrice et d'une matrice isolante. Dans cette partie, nous allons revenir sur ces résultats en nous intéressant plus particulièrement aux exposants critiques t , κ et w en les comparant avec ceux obtenus sur les composites PANI-PMMA.

Avant de discuter des exposants critiques mesurés dans ces différents systèmes, il est important de faire plusieurs remarques concernant la forme des échantillons, la qualité des contacts et des configurations de mesure utilisées :

- Tout d'abord, il est important de signaler que toutes ces mesures ont été réalisées, au mieux, dans la configuration rectangulaire (celle présentée au chapitre IV pour nos échantillons). Les contacts électriques sont donc toujours déposés à la surface du matériau et sont dans l'alignement du champ électrique.

- Plusieurs mesures ([15][2][5]) ont été réalisées avec la méthode deux contacts sur des échantillons cylindriques dont les dimensions sont de l'ordre de la dizaine de millimètres pour le diamètre et de 2 à 3 millimètres d'épaisseur. Rudman [1] utilise aussi des échantillons dont la forme est cylindrique (\varnothing 3.2cm, longueur 2cm) mais, dans son étude, les mesures sont réalisées en 2 contacts uniquement pour les échantillons de faible résistance (0.5Ω).

- Les contacts électriques qui ont été utilisés sont de deux natures différentes : soit les auteurs ont utilisé des laques conductrices (laque à l'argent) pour coller les fils de mesure et de courant ([1][5][16][17][2]), soit ils ont déposé, par pression, à la surface du matériau des contacts métalliques [18].

Il est important de noter que dans le cas des composites polymères conducteurs aucune de ces solutions techniques n'est utilisable : nous avons montré (chapitre IV) que l'utilisation de la méthode deux contacts et la mesure sur des échantillons rectangulaires avec 4 contacts en ligne étaient impossibles. De plus, l'utilisation de laques conductrices pour réaliser les contacts est totalement exclue en raison des interactions possibles entre le polymère et le solvant présent dans les laques. Il semble, compte tenu des méthodes de mesure utilisées dans toutes ces expériences, que les impératifs de mesure dans le cas des polymères conducteurs soient beaucoup plus importants. On peut d'ailleurs souligner que les seules mesures

macroscopiques de bruit où des configurations π ou type pont de Wheatstone ont été utilisées concernant des échantillons polymères conducteurs [6][7].

Dans la plupart des études, l'amplitude de bruit relative est mesurée en fonction de la résistivité en diminuant la concentration en élément conducteur à l'intérieur du matériau jusqu'à la valeur seuil. Breeze [16] utilise la température et la dilatation différentielle des phases conductrices et isolantes pour augmenter la résistivité de ses échantillons et approcher le seuil de percolation. Dans toutes ces publications, les valeurs des exposants critiques w sont calculées à partir de l'ajustement des données sous forme de loi de puissance et les mesures sont réalisées dans le régime ohmique et à température ambiante. A notre connaissance, il n'existe que deux publications ([5][18]) où tous les exposants (t , κ et w) ont été mesurés expérimentalement (dans la plupart des cas, seuls les exposants t et w sont mesurés et κ est déduit à partir de la relation $\kappa/t=w$). Dans toutes les études que nous allons présenter, les seuils de percolation électrique sont en général beaucoup plus élevés que dans notre système tout-polymère. Il n'existe pas dans la littérature, à notre connaissance, d'autres mesures de bruit réalisées sur des systèmes composites à base de polymères conducteurs. Tous les exemples que nous citons concernent des matériaux obtenus à partir de la dispersion de particules conductrices dans une matrice isolante.

Chen *et al.* [18] mesurent avec 4 contacts en surface, sur un système poudre de carbone-polymère isolant, un bruit en $1/f$ de 0.1 Hz à 1 kHz pour lequel les exposants t , κ et w sont cohérents avec la relation $\kappa/t=w$. Ils trouvent $w=1.7$, $t=2.3$ et $\kappa=4$ sur une gamme d'impédance allant de $10\ \Omega$ à $1\text{M}\Omega$. La taille moyenne des particules de carbone est de l'ordre du μm , les dimensions de l'échantillon sont $10\times6\times2\ \text{mm}^3$ et le seuil de percolation est de 10.8%. Dans cette expérience (qui est la première sur des systèmes composites 3 D), les auteurs observent, pour les échantillons proches du seuil de percolation, des modifications brutales du signal temporel de bruit (pop-corn noise), ils attribuent ce comportement à la destruction de certains liens du réseau conducteur en raison d'une forte augmentation de température locale. Un comportement similaire, accompagné de flash lumineux, a été observé sur des mélanges particules de cuivre –polymère isolant (2D) [4] proche du seuil de percolation. Nous n'avons jamais observé de tels phénomènes sur les composites polymères conducteurs.

Des résultats similaires à ceux de Chen *et al.* ont été obtenus sur des mélanges polymères isolant - particules de carbone [15] et nitrure de bore – graphite [2]. Dans ces publications, les auteurs mesurent, par la méthode deux contacts sur des échantillons cylindriques ($\varnothing=10\text{mm}$, épaisseur 2 mm, seuil de percolation de 0.76% [15] et $\varnothing=26\text{mm}$, épaisseur 2.5mm, seuil de percolation 15% [2]) les exposants critiques $w=1.7\pm0.2$, $t=2.1$ [15] et $w=1.47$, $t=1.94$ et $w=1.72$, $t=2.8$ [2] suivant la direction de mesure (échantillons anisotropes). Nandi *et al.* mesurent dans le régime non linéaire (non ohmique) un exposant $w=0.5$.

Rudman *et al.* [1] obtiennent sur des mélanges de poudres métalliques (taille des particules $\approx 1\mu\text{m}$) et isolantes ($0.5\mu\text{m}$) les exposants $w=1$, loin du seuil et $w=3$, proche du seuil de percolation. Pour les échantillons faiblement résistifs, la mesure est réalisée par la méthode deux contacts et pour les échantillons plus résistifs la mesure est effectuée par la méthode 4 contacts, la gamme d'impédance étudiée s'étend de $0.5\ \Omega$ à $30\ \text{k}\Omega$ et le seuil de percolation est de 21%.

Rubin *et al.* [17] étudient des mélanges polymère isolant – particules de noir de carbone (de morphologie proche de sphères conductrices, $\varnothing\ 320\ \text{nm}$) pour lesquels le seuil de percolation est de 39%. La gamme d'impédance balayée est relativement faible ($10\ \Omega$ à $10^4\ \Omega$) et celle de fréquence va de 10 Hz à 100 Hz. Ils mesurent $w=0.5$ et $t=6.4$ par une méthode 5 contacts sur des échantillons rectangulaires de dimension $13\times 3\times 0.25\ \text{mm}^3$. Ils interprètent ces valeurs dans le cadre de leur modèle de percolation tunnel entre sphères conductrices (chapitres II.2.b et III).

Pour les composites obtenus à partir de la dispersion de particules de noir de carbone dans une matrice isolante, il est communément admis [19][20][17] que plus la structure des noirs est "faible"; c'est à dire de morphologie proche de sphères compactes ("low structure carbon black"), plus le seuil de percolation et l'exposant de conductivité t sont grands.

Enfin, beaucoup plus récemment, Chitame *et al.* [5] présentent toute une série de mesures réalisées sur des matériaux dont la structure est relativement proche de celle de nos composites dans la mesure où la phase conductrice adopte une géométrie de type fibrillaire. Le seuil de percolation est de l'ordre de 1%. Il s'agit d'un mélange de particules sphériques isolantes de paraffine ($\varnothing=300\mu\text{m}$) avec des particules conductrices (noir de carbone, graphite) dont la taille est beaucoup plus petite ($\approx 10\mu\text{m}$). Les mesures sont réalisées en deux contacts entre 1.2 Hz et 1000 Hz sur des échantillons cylindriques ($\varnothing=26\text{mm}$, épaisseur=3mm). Les auteurs mesurent, pour l'exposant de conductivité t , des valeurs allant de 1.93 à 2.51 sur toute

la gamme d'impédance étudiée en fonction de la nature des échantillons. Par contre, ils observent deux régions différentes pour les exposants w et κ : une région proche du seuil de percolation caractérisée par les exposants w_1 et κ_1 et une région loin du seuil avec les exposants w_2 et κ_2 . Il est important de souligner que les amplitudes de bruit mesurées sur les échantillons proches du seuil de percolation ne présentent pas un comportement quadratique avec la tension; une dépendance du type $S_V \propto V^\beta$ avec β allant de 0.92 à 1.88 est trouvée pour ces échantillons. De plus, la relation $\kappa_1/w_1=t$ n'est absolument pas vérifiée. Aucun élément ne permet donc de dire que le bruit enregistré est un bruit de résistance et que l'interprétation en terme de loi de percolation est justifiée pour ces échantillons. Les auteurs invoquent des contacts non ohmiques entre particules conductrices pour les échantillons proches du seuil de percolation pour expliquer ce comportement. En revanche pour les échantillons loin du seuil, une dépendance proche de la dépendance quadratique est observée (β allant de 1.66 à 2.13) et la relation $\kappa_2/w_2=t$ est vérifiée. Les exposants w_2 ont des valeurs allant de 1.28 à 1.36 suivant le système considéré.

VI.2.b – Conclusion

A la lecture de ces exemples, on peut remarquer que toutes les valeurs d'exposants mesurés (excepté l'étude de Breeze [16] qui trouve $w=0.77$ sur une très petite gamme de résistivité) sont en dehors des prédictions théoriques de la percolation sur réseau qui donne, pour w , une valeur de 0.78 en 3D. Trois auteurs [15][18][2] obtiennent des exposants de bruit w relativement proche les uns des autres (≈ 1.7) mais ces valeurs restent très éloignées à la fois des prédictions théoriques de la percolation sur réseau et des prédictions de la percolation continue (modèle Random Void). Les auteurs ne donnent pas de justification particulière concernant l'écart entre les valeurs qu'ils mesurent et la valeur obtenue dans le cadre du modèle "emmental" qui semble, de manière générale, être relativement bien adapté pour décrire la morphologie des systèmes étudiés. Ils rapprochent leurs résultats de ceux obtenus expérimentalement et théoriquement par Pierre *et al.* [4] sur des matériaux 2D (dispersion de particules métalliques (cuivre) dans une matrice isolante). Dans cette publication, les auteurs obtiennent $w=1.5$ dans le cas de contacts métalliques entre particules et $w=1$ dans le cas de contacts entre particules oxydées.

La seule publication où la valeur mesurée de l'exposant semble en accord avec un modèle théorique de percolation tunnel est celle de Rubin *et al.* [17]. Il est important de

souligner que dans ces publications ([2][15][17][18]) les exposants sont indépendants de la proximité au seuil de percolation.

Chitame *et al.* et Rudman *et al.* mesurent, eux, des exposants de bruit qui dépendent de la proximité au seuil de percolation. Ce type de comportement est interprété comme le signe d'un changement dans le mode de conduction alors que l'exposant de conductivité reste indépendant de la proximité au seuil.

Les exposants que nous obtenons sur le système composite PANI-PMMA sont, eux aussi, significativement différents des prédictions théoriques de la percolation sur réseau et de la percolation continue. Ils sont, par contre, à l'intérieur des bornes du modèle "emmental étendu" de Balberg [21]. Les exposants mesurés sont indépendants de la proximité au seuil de percolation ce qui confirme que les mécanismes microscopiques responsables de la conduction (dans PANI) sont indépendants de la dilution et qu'il n'y a pas de changement de régime (ohmique – tunnel) au voisinage du seuil.

Compte tenu de la sensibilité de la mesure de bruit, observée plusieurs fois au long de ces travaux et dans la variété des résultats de la littérature, l'observation de loi de percolation pour le bruit des composites PANI-PMMA confirme la validité de cette approche.

L'étape ultérieure consisterait à reproduire cette étude à température variable pour valider ou infirmer les hypothèses faites à partir des variations thermiques de la conductivité.

Références

- [1] D. A. Rudman, J. J. Calabrese, and J. C. Garland, *Phys. Rev. B*, **33** (1986), 1456-1459.
- [2] J. Wu and D. S. McLachlan, *Phys. Rev. B*, **56** (1997), 1236-1248.
- [3] A. Dziedzic and A. Kolek, *J. Phys. D*, **31** (1998), 2091-2097
- [4] C. Pierre, R. Deltour, J. van-Bentum, J. A. A. J. Perenboom, and R. Rammal, *Phys. Rev. B*, **42** (1990), 3386-3394.
- [5] C. Chiteme and D. S. McLachlan, *Physica B*, **279** (2000), 69-71.
C. Chiteme, D. S. McLachlan, and I. Balberg, *Phys. Rev. B*, **67** (2003), art. no.-024207.
- [6] P. Bruschi, A. Nannini, D. Navarrini, and M. Piotta, *Fluct. Noise Lett.*, **2** (2002), R1-R11.
- [7] P. Bruschi and A. Nannini, *J. Appl. Phys.*, **80** (1996), 2279-2284.
- [8] J. L. Williams and I. L. Stone, *J. Phys. C*, **5** (1972), 2105-2116.
- [9] J. V. Mantese, W. I. Goldburg, D. H. Darling, H. G. Craighead, U. J. Gibson, R. A. Buhrman, and W. W. Webb, *Solid State Commun.*, **37** (1981), 353-357.
- [10] R. Rammal, C. Tannous, P. Breton, and A. M. S. Tremblay, *Phys. Rev. Lett.*, **54** (1985), 1718-1721.
- [11] L. K. J. Vandamme and G. Trefan, *IEE Proc.-Circ. Dev. Syst.*, **149** (2002), 3-12.
- [12] E. G. Guk, M. E. Levinshtein, V. A. Marikhin, L. P. Myasnikova, and S. L. Rumyantsev, *Phys. Solid State*, **39** (1997), 690-694.
- [13] L. K. J. Vandamme, R. Feyaerts, G. Trefan, and C. Detcheverry, *J. Appl. Phys.*, **91** (2002), 719-723.
- [14] Programme fortran <http://www.mgnet.org/>
- [15] U. N. Nandi, C. D. Mukherjee, and K. K. Bardhan, *Phys. Rev. B*, **54** (1996), 12903-12914.
- [16] A. J. Breeze, *Appl. Phys. Lett.*, **76** (2000), 592.
- [17] Z. Rubin, S. A. Sunshine, M. B. Heaney, I. Bloom, and I. Balberg, *Phys. Rev. B*, **59** (1999), 12196-12199.
- [18] C. C. Chen and Y. C. Chou, *Phys. Rev. Lett.*, **54** (1985), 2529-2532.
- [19] I. Balberg, *Carbon*, **40** (2002), 139-143.
- [20] I. Balberg, *Phys. Rev. Lett.*, **59** (1987), 1305-1308.
- [21] I. Balberg, *Phys. Rev. B*, **57** (1998), 13351-13354.

Conclusion

L'objectif initial de ce travail était de mesurer l'amplitude de bruit d'échantillons composite polymère conducteur - polymère isolant en fonction de la fraction conductrice et de la température. Cette étude inédite devait permettre de confirmer ou d'infirmer les observations réalisées lors de l'étude de l'exposant critique de conductivité sur les mêmes systèmes. La mise au point de cette expérience a constitué une grande partie du travail de thèse mais les difficultés technologiques rencontrées lors du développement ne nous ont pas permis de réaliser un dispositif utilisable à température variable.

Les études présentées dans le manuscrit nous ont permis d'identifier et de séparer le bruit des contacts du bruit de volume. Nous avons montré que l'interface or – composite produit un bruit en $1/f$ dont les caractéristiques spectrales sont indiscernables de celles du volume. La mise en évidence de l'influence des conditions expérimentales sur le niveau de bruit enregistré a abouti à la détermination des conditions optimum pour la réalisation du dispositif de mesure de bruit.

D'autre part, nous avons montré que les composites PANI-PMMA présentent un fort bruit en $1/f$ qui suit la loi de Hooge. L'analyse de l'amplitude de bruit en fonction de la fraction massique de PANI et de la résistivité permet de confirmer la description sous forme de loi de percolation. Les exposants de bruit mesurés sont en accord avec ceux du modèle de percolation continue conformément à ce qui est observé lors des mesures de conductivité.

Enfin, cette étude a permis de mettre en évidence l'extrême sensibilité de la mesure de bruit aux caractéristiques électriques locales du réseau conducteur. La différence de comportement électrique entre les deux faces d'un même film apparaît très clairement dans la mesure des fluctuations, alors qu'elle est invisible par la mesure de la valeur moyenne (résistance). Nous avons montré, expérimentalement et par simulation numérique, que l'introduction de défauts dans le réseau conducteur modifie fortement l'amplitude de bruit alors que la conductivité reste inchangée. L'outil "mesure de bruit en $1/f$ " est donc particulièrement bien adapté à l'étude des matériaux désordonnés.